

REMARKS/ARGUMENTS

Claims 1, 2, 4-12 and 14-29 are active in this application. Support for the amendment to Claim 1 and Claim 22 is found in Claim 13 and the specification on page 17, lines 10-13.

Claim 9 is amended for clarity. No new matter is added.

Applicants thank the Examiner for the courtesy of discussing this case with the undersigned. During this discussion, the amendment to Claims 1 and 22 was discussed.

In the Office Action, the Examiner has continued to maintain the rejection under 35 U.S.C. §103(a) over U.S. Patent 5,911,981, U.S. Patent No. 5,629,279 and U.S. Patent No. 5,601,833. At the core of the rejection, the Examiner has maintained the position that the lamellar bubble structures in US '981 are the same as the paracrystalline phase that results from the selection of a particular surfactant system in the claimed foaming cream compositions. For the reasons stated in great detail previously, this is not the case.

Dahms (U.S. patent 5,911,981) describes surfactant-containing liquids that upon dispersion with air or gas yields foam (for example, shaving cream) (see col 1, lines 5-15 and 39-50). Therefore, Dahms is completely different from the claimed invention, which is directed to a **cream** composition. Erilli describes a liquid detergent composition with water soluble nonionic surfactants: "[a]ll of the aforesaid ingredients in this light duty liquid detergent are water soluble or water dispersible and remain so during storage" ( col. 7, lines 1-3 of Erilli). Ribier (U.S. patent 5,601,833) describes compositions containing multiple dispersions of active agent-containing lipid vesicles (see col. 2, lines 10-53).

However, nothing in the combination of disclosures is there a description of a foaming cream composition, which comprises in an aqueous medium an active agent and a surfactant system which comprises at least 10 % water soluble soaps with respect to the total weight of the composition, and wherein the composition exhibits a paracrystalline phase when the temperature increases above 30°C and remains present up to at least 45°C. In

particular, the cited patents simply fail to provide any suggestion or motivation to select those surfactant systems comprising at least 10 % water-soluble soaps with the properties set forth in the present claims.

Since there is no description for the selection of a combination providing this phase or the advantages that result from the selection of the surfactants, the claims are not *prima facie* obvious ("To establish a *prima facie* case of obviousness, three basic criteria must be met.

**First**, there must be some suggestion or motivation, either in the references themselves or in the knowledge generally available to one of ordinary skill in the art, to modify the reference or to combine reference teachings. **Second**, there must be a reasonable expectation of success. **Finally**, the prior art reference (or references when combined) must teach or suggest all the claim limitations." (M.P.E.P. § 2143.03 and *In re Royka* 180 USPQ 580 (CCPA 1974)). )

Even assuming for arguments sake that there was a *prima facie* case of obviousness, the obviousness is rebutted by the data presented in the specification which demonstrates the unique advantages to the claimed composition comprising the surfactant system as claimed.

As discussed on page 5, line 20 to page 6, line 1:

... the inventors' surprising discovery that foaming compositions may be obtained which are in the form of a cream with good stability, even at temperatures of +40 °C to +45 °C, by using a surfactant system such that at least one paracrystalline phase of direct or cubic hexagonal type appears when the said composition is heated to a temperature above 30°C and such that this paracrystalline phase remains present up to at least 45 °C.

Applicants also direct the Examiner's attention to the examples which begin on page 26. In these examples, the advantages of utilizing at least 10% by weight of water soluble soaps are demonstrated. In the example, which begins at the bottom of page 26 ("example according to the invention"), the composition contained 28.5% by weight of water soluble soaps (see page 28, lines 9-10) whereas the Comparative Example, which begins on page 30

contained only 7% by weight of water soluble soaps (see page 31, lines 4-5 ). A discussion of the resultant characteristics of the inventive example and the comparative example are presented on page 28, lines 11-15 and page 31, line 6-8, respectively.

For the inventive example:

The composition obtained has the appearance of a white cream at room temperature; it is converted into an extremely viscous translucent gel between 35 and 40 °C; this gel exists up to 75-80 °C, at which temperature the composition becomes fluid. On returning to ambient temperature of 25 °C, this gel regains the appearance of a homogeneous cream.

For the comparative example:

The composition obtained has the appearance of a white cream at room temperature. This composition is very stable at 4°C, but it is unstable at 45°C and separates into two phases. On returning to ambient temperature, it is heterogeneous.

Additional comparison between the two compositions is also provided  
page 32, lines 6-17:

The essential difference between the composition of the example according to the present invention and the composition of the comparative example relates to the macroscopic appearance above 45°C: the composition according to the invention gives a homogeneous system, whereas the composition of the comparative example results in demixing.

For the composition according to the invention of Example 1, the system consists above 45°C of a lamellar phase mixed with a direct hexagonal phase, the high viscosity of which makes it possible to avoid macroscopic demixing.

For the composition of the comparative example, the system consists above 45°C of a lamellar phase mixed with a micellar phase, the low viscosity of which does not make it possible to avoid macroscopic demixing, resulting in a heterogeneous composition after returning to ambient temperature.

In sum, the combination of prior art fails to describe the claimed surfactant system and further, the prior art provides no reasonable suggestion for the advantages of the

Application No. 09/941,589  
Reply to Office Action of December 3, 2003

surfactant system in the claimed foaming composition. Accordingly, withdrawal of this ground of rejection is requested.

Applicants are also providing herewith, copies of 5 U.S. patents and 3 European applications cited and/or filed in the related copending applications, U.S. application serial no. 09/886,216 and 10/245,569.

Applicants request an indication that the claims in this application are allowable. Early notice of such is also requested.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



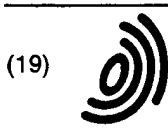
---

Richard L. Treanor, Ph.D.  
Attorney of Record  
Registration No. 36,379

Customer Number  
**22850**

Tel: (703) 413-3000  
Fax: (703) 413 -2220  
(OSMMN 08/03)

Daniel J. Pereira, Ph.D.  
Registration No. 45,518



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 968 704 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
05.01.2000 Bulletin 2000/01

(51) Int Cl.7: **A61K 7/00, A61K 9/127**

(21) Numéro de dépôt: **99401436.3**

(22) Date de dépôt: **11.06.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **03.07.1998 FR 9808559**

(71) Demandeur: **L'OREAL  
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeur: **Biatry, Bruno  
94300 Vincennes (FR)**

(74) Mandataire: **Rasson, Catherine  
L'OREAL-DPI  
6 rue Bertrand Sincholle  
92585 Clichy Cedex (FR)**

### (54) **Composition cosmétique ou dermatologique**

(57) La présente invention a pour objet une composition se présentant sous forme d'une dispersion d'une phase huileuse et d'une phase aqueuse, la dite dispersion étant stabilisée à l'aide de particules de gel cubique, formées par l'association de deux composés amphiphiles, l'un des composés amphiphiles étant susceptible de former en présence d'eau une phase lamellaire, et l'autre étant susceptible de former en présence d'eau

une phase hexagonale inverse.

La composition obtenue peut être une émulsion E/H ou H/E et peut être notamment destinée à un usage cosmétique, dermatologique et/ou pharmaceutique pour constituer par exemple un produit pour le soin et/ou le conditionnement et/ou le nettoyage et/ou la protection et/ou le maquillage de la peau, des muqueuses, du cuir chevelu et/ou des cheveux.

**EP 0 968 704 A1**

## Description

[0001] La présente invention a pour objet une composition se présentant sous forme d'une dispersion d'une phase huileuse et d'une phase aqueuse, la dispersion étant stabilisée à l'aide de particules de gel cubique formées à l'aide d'une association de deux composés amphiphiles, ainsi que l'utilisation de la dite composition, notamment dans les domaines cosmétique, dermatologique et/ou pharmaceutique, plus particulièrement pour le soin et/ou le conditionnement et/ou l'hygiène et/ou le maquillage de la peau, des muqueuses, du cuir chevelu et/ou des cheveux.

[0002] Une grande variété de produits se présente sous forme d'une dispersion d'une phase huileuse et d'une phase aqueuse, la phase interne pouvant être aqueuse (émulsion eau-dans-huile ou E/H) ou huileuse (émulsion huile-dans-eau ou H/E). Il s'agit tout particulièrement de produits topiques cosmétiques, dermatologiques ou pharmaceutiques, ces dispersions conférant à la peau de bonnes propriétés sensorielles. Toutefois, il est bien connu que ces dispersions manquent de stabilité dans le temps et "cassent", donnant naissance à deux phases distinctes les rendant inutilisables. Pour stabiliser ces dispersions, on y ajoute de manière habituelle un émulsionnant ; la nature et la concentration de l'émulsionnant utilisé peut influencer de façon significative sur la stabilité de telles compositions. En outre, il est bien certain que le choix et la concentration d'un émulsionnant approprié va dépendre de divers facteurs et en particulier de l'huile ou des huiles constituant la phase huileuse de la dispersion ou de l'émulsion.

[0003] Par ailleurs, certains émulsionnants ne sont pas sans inconvénients, notamment lorsqu'ils sont employés à forte concentration en vue d'améliorer la stabilité de la dispersion. En effet, ils peuvent provoquer certains phénomènes d'irritation, en particulier sur les peaux sensibles.

[0004] Pour pallier à cet inconvénient, il a été proposé dans le document EP-A-711540 de stabiliser les dispersions H/E à l'aide de particules de gel cubique.

[0005] Le terme de gel cubique désigne des gels transparents, isotropes en lumière polarisée, se présentant sous forme de phase cristal liquide cubique. Les phases cubiques sont organisées d'une manière bi-polaire en domaines hydrophile et lipophile distincts, en contact étroit et formant un réseau tridimensionnel thermodynamiquement stable. Une telle organisation a été notamment décrite dans "La Recherche", Vol.23, pp.306-315, Mars 1992 et dans "Lipid Technology", Vol.2, n°2, pp.42-45, Avril 1990. Selon l'arrangement des domaines hydrophile et lipophile, la phase cubique est dite de type normal ou inverse. Le terme de gel cubique utilisé selon la présente invention regroupe bien entendu les gels présentant les différents types de phases cubiques.

[0006] Toutefois, la technique décrite dans le document EP-A-711540 présente l'inconvénient de permettre uniquement l'obtention d'émulsions H/E.

[0007] Il a été maintenant trouvé de manière surprenante que l'on pouvait obtenir des dispersions ou émulsions stables aussi bien E/H que H/E, en utilisant des particules de gel cubique, obtenues à partir d'un mélange de deux composés amphiphiles susceptibles de réagir de manière différente en présence d'eau : l'un des composés amphiphiles est susceptible de former une phase lamellaire et l'autre est susceptible de former une phase hexagonale inverse.

[0008] Ainsi, la présente invention a pour objet une composition sous forme d'une dispersion comprenant une phase aqueuse et une phase huileuse, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des particules de gel cubique, formées par un mélange d'au moins deux composés amphiphiles, l'un des composés amphiphiles étant susceptible de former en présence d'eau une phase lamellaire et l'autre étant susceptible de former en présence d'eau une phase hexagonale inverse.

[0009] Le mélange des deux composés amphiphiles formant les particules de gel cubique est caractérisé par le fait qu'aucun des deux composés amphiphiles ne peut conduire par lui-même à une phase cubique lorsque qu'il est mis en présence d'eau et que seul leur mélange conduit à une telle phase, et que, par ailleurs, l'un des composés amphiphiles est susceptible de former en présence d'eau une phase lamellaire, tandis que l'autre composé amphiphile est susceptible de former en présence d'eau une phase hexagonale inverse.

[0010] On entend par phase lamellaire (phase D selon EK WALL), une phase cristal liquide à symétrie plane, comprenant plusieurs bicouches d'amphiphile disposées en parallèle et séparées par un milieu liquide qui est généralement de l'eau.

[0011] On entend par phase hexagonale inverse (phase F selon EK WALL), une phase cristal liquide correspondant à un arrangement hexagonal de cylindres parallèles remplis d'un milieu liquide qui est généralement de l'eau, séparés par un environnement hydrocarboné correspondant aux chaînes grasses de l'amphiphile.

[0012] Une description plus précise de ces phases peut être trouvée dans la Revue Française des Corps Gras, n°2, Février 1969, p 87 à 111, (Lachamp et Vila, « Textures des phases paracrystallines »).

[0013] De manière préférée, le composé amphiphile susceptible de former une phase lamellaire est choisi parmi les monoesters de diglycérol, tels que l'isostéarate de diglycérol (Solvay) et le mono-oléate de diglycérol (RYLO PG 29<sup>R</sup> commercialisé par la société Danisco), seuls ou en mélange.

[0014] Le composé amphiphile susceptible de former une phase hexagonale inverse est de préférence choisi parmi les mono-, di- ou tri-esters de diglycérol, les carbamates d'aminopolyols et leurs mélanges. Comme mono-, di- ou tri-esters de diglycérol, on peut citer par exemple le décyl-2 tétradécanoate de diglycérol et le di/tri-oléate de diglycérol

(TSED 396<sup>R</sup> commercialisé par la société Danisco). Comme carbamates d'aminopolyols, on peut citer entre autres le 3-N-(2-décyltétradécyloxy-carbonyl)-amino-1,2-propanediol et le N-2-dodécylhexadécyloxy-carbonyl-N-méthyl-D-glucamine. Ces carbamates d'aminopolyols sont décrits dans le document EP-A-666251 cité ici pour référence.

5 **[0015]** De préférence, le mélange des deux types de composés amphiphiles est constitué de 10 à 90 % en poids et mieux 15 à 85 % en poids d'au moins un composé amphiphile susceptible de former une phase lamellaire et de 10 à 90 % en poids et mieux de 15 à 85 % en poids d'au moins un composé amphiphile susceptible de former une phase hexagonale inverse, par rapport au poids total du mélange.

**[0016]** Le rapport entre les deux types de composés amphiphiles dépend des composés utilisés et l'homme du métier saura déterminer la quantité de chaque type de composé à utiliser afin d'obtenir des particules de gels cubiques.

10 **[0017]** Plus précisément, les mélanges constituant les particules de gel cubique des compositions de l'invention sont de préférence réalisés à l'aide des associations suivantes :

- 55 à 75 % en poids d'isostéarate de diglycérol et 25 à 45 % en poids de décyl-2 tétradécanoate de diglycérol ;
- 30 à 65 % en poids d'isostéarate de diglycérol et 35 à 70 % en poids de di/tri-oléate de diglycérol ;
- 15 - 75 à 85 % en poids d'isostéarate de diglycérol et 15 à 25 % en poids de 3-N-(2-décyl-tétradécyloxy-carbonyl)-amino-1,2-propanediol ;
- 55 à 75 % en poids d'isostéarate de diglycérol et 25 à 45 % en poids de N-2-dodécylhexadécyl-oxycarbonyl-N-méthyl-D-glucamine ;
- 15 à 50 % en poids de mono-oléate de diglycérol et 50 à 85 % en poids de di/tri-oléate de diglycérol.

20 **[0018]** La composition comprend de préférence de 0,1 à 15 % en poids et mieux de 0,5 à 10 % en poids de composés amphiphiles constituant les particules de la phase cubique par rapport au poids total de la composition et/ou de 2 à 40 % en poids de phase huileuse par rapport au poids total de la composition.

25 **[0019]** Le rapport en poids des composés amphiphiles constituant les particules de la phase cubique et de la phase huileuse va de préférence de 0,02/1 à 1/1, et mieux de 0,05/1 à 0,5/1.

**[0020]** Dans la composition selon l'invention, les particules de gel cubique ont une taille allant de préférence de 0,05 µm à 1 µm.

**[0021]** Quand la composition est une émulsion H/E, la taille des gouttelettes de la phase huileuse dispersée dans la phase aqueuse à l'aide de ces particules va de préférence de 0,1 à 10 µm.

30 **[0022]** La composition selon l'invention peut contenir en outre un agent dispersant et stabilisant choisi parmi les tensioactifs hydrosolubles à température ambiante, contenant une chaîne grasse, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 8 à 22 atomes de carbone. Cet agent est de préférence présent en une quantité allant de 0,1 à 3 % du poids total de la composition.

**[0023]** L'agent dispersant et stabilisant tel que défini précédemment est de préférence choisi parmi :

- (1) les alkyl ou alcényle éthers ou esters de polyol ;
- (2) les amino-acides N-acylés et leurs dérivés, ainsi que les peptides N-acylés par un radical alkyle ou alcényle et leurs sels ;
- (3) les alkyl ou alcényle éthers ou esters sulfates, leurs dérivés et leurs sels ;
- 40 (4) les alkyl ou alcényle éthers ou esters gras polyoxyéthylénés ;
- (5) les acides alkyl ou alcényle carboxyliques polyoxyéthylénés et leurs sels ;
- (6) les N-alkyl ou alcényle bétaïnes ;
- (7) les alkyl ou alcényle triméthylammonium et leurs sels, et
- (8) leurs mélanges.

45 **[0024]** Dans les composés ci-dessus énumérés, les radicaux alkyle et alcényle ont de préférence de 8 à 22 atomes de carbone et peuvent se présenter sous forme de mélanges.

#### 1 - Alkyl ou alcényle éthers ou esters de polyol

50 **[0025]** Parmi ceux-ci, on peut citer notamment les alkyl ou alcényle esters de sorbitan polyoxyéthylénés comportant au moins 20 motifs d'oxyde d'éthylène, tels que le palmitate de sorbitan 20 OE ou Polysorbate 40 commercialisé sous la dénomination de Montanox 40 DFR par la Société Seppic, et le laurate de sorbitan 20 OE ou Polysorbate 20 commercialisé sous la dénomination de Tween 20<sup>R</sup> par la société ICI.

55 **[0026]** Dans ce groupe, on peut également citer les alkyl ou alcényle esters de polyglycérol comportant au moins 10 motifs dérivés du glycérol, oxyéthylénés ou non, tels que le polyglycéryl-10 laurate commercialisé sous la dénomination de Decaglyn 1-L<sup>R</sup> par la société Nikko Chemicals.

**[0027]** On peut encore citer les alkyl ou alcényle éthers ou esters de mono ou polysaccharides tels que ceux dérivant

du glucose, du fructose, du galactose, du maltose ou du lactose et notamment les monoesters en 1- et 6- du D-fructose, du décylglucose et du décylpolyglucose.

## 2 - Amino-acides N-acylés et leurs dérivés, les peptides N-acylés par un radical alkyle ou alcényle et leurs sels

[0028] Parmi ceux-ci, on utilise de préférence ceux pour lesquels le radical alkyle ou alcényle a au moins 12 atomes de carbone. Par amino-acides, on entend selon l'invention les  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -amino-acides. Comme sels d'amino-acides N-acylés, on peut citer par exemple ceux de N-acyl glutamate, tels que le cocoylglutamate de monosodium, le lauroylglutamate de monosodium, l'alcoyl-C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>-glutamate de disodium (le radical alcoyle C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> dérivant du suif hydrogéné), commercialisés respectivement sous les dénominations de Acylglutamate CS-11<sup>R</sup>, Acylglutamate LS-11<sup>R</sup> et de Acylglutamate HS-21<sup>R</sup> par la société Ajinomoto.

[0029] On peut encore citer les lysines N-acylées telles que la lauroyllysine commercialisée sous la dénomination de Amihope LL<sup>R</sup> par la société Ajinomoto.

[0030] Les dérivés d'amino-acides N-acylés et leurs sels sont de préférence les sarcosinates N-acylés tels que le lauroylsarcosinate de sodium commercialisé sous la dénomination de Oramix L30<sup>R</sup> par la société Seppic, le myristoylsarcosinate de sodium et le palmitoyl-sarcosinate de sodium commercialisés respectivement sous les dénominations de Nikkol Sarcosinate MN<sup>R</sup> et de Nikkol Sarcosinate PN<sup>R</sup> par la société Nikko Chemicals.

[0031] Parmi les peptides N-acylés on peut citer ceux dérivés de tout ou partie du collagène ou de la kératine tels que le lauroylcollagène de sodium et la palmitoylkératine commercialisés respectivement sous les dénominations de Proteol B 30<sup>R</sup> et de Lipacide PK<sup>R</sup> par la société Seppic.

## 3 - Alkyl ou alcényl éthers ou esters sulfates, leurs dérivés et leurs sels

[0032] Parmi ceux-ci, on utilise de préférence ceux pour lesquels le radical alkyle ou alcényle a au moins 12 atomes de carbone. Parmi les alkyl ou alcényl éthers sulfates, on utilise de préférence les sels d'alkyl éther sulfate et notamment le lauryléther sulfate de sodium.

[0033] Parmi les alkyl ou alcényl esters sulfates, on peut citer par exemple les esters de l'acide iséthionique ainsi que ses sels et notamment le cocoyl-iséthionate de sodium commercialisé sous la dénomination de Geropon AC 78<sup>R</sup> par la société Rhône Poulenc.

## 4 - Alkyl ou alcényl éthers ou esters gras polyoxyéthylénés

[0034] Parmi ceux-ci, on utilise de préférence ceux pour lesquels le radical alkyle ou alcényle a au moins 12 atomes de carbone. Ceux particulièrement préférés ont au moins 20 motifs d'oxyde d'éthylène tels que par exemple le PEG-20 stéarate, le laureth-23, l'oleth-20 et le PEG-25 phytostérol.

## 5 - Acides alkyl ou alcényl carboxyliques polyoxyéthylénés et leurs sels

[0035] Parmi ceux-ci, on utilise de préférence ceux comportant au moins 10 motifs d'oxyde d'éthylène, tels que par exemple l'acide laureth-10 carboxylique et l'acide oleth-10 carboxylique.

## 6 - N-alkyl ou alcényl bétaïnes

[0036] Parmi celles-ci, on utilise de préférence celles pour lesquelles le radical alkyle ou alcényle a au moins 12 atomes de carbone, telles que par exemple la laurylamidopropyl-bétaïne et l'oléylamidopropyl-bétaïne.

## 7 - Alkyl ou alcényl triméthylammonium et leurs sels

[0037] Parmi ceux-ci, on utilise de préférence ceux pour lesquels le radical alkyle ou alcényle a au moins 12 atomes de carbone. Comme sels, on utilise de préférence les bromures et chlorures tels que le chlorure de cocoyltriméthylammonium et le bromure de cétyltriméthylammonium.

[0038] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition selon l'invention comprend en outre de 0,0005 % à 5 % en poids et de préférence de 0,001 % à 2 % en poids d'au moins un lipide amphiphile ionique non hydrosoluble, par rapport au poids total de la composition.

[0039] Comme lipide amphiphile ionique non hydrosoluble, on peut notamment citer :

(i) les phospholipides tels que les phospholipides naturels comme la lécithine de soja ou d'oeuf, les phospholipides modifiés par voie chimique ou enzymatique comme la lécithine hydrogénée ou le sel de sodium de l'acide phos-



phatidique, et les phospholipides de synthèse comme la dipalmitoylphosphatidylcholine ;

(ii) les esters phosphoriques d'alcool gras tels que le monocétyl phosphate et ses sels de sodium et de potassium, commercialisé sous la dénomination de Monafax 160<sup>R</sup> par la société Mona, ainsi que le dimyristyl phosphate et ses sels de sodium et de potassium, commercialisé sous la dénomination de Mexoryl SY<sup>R</sup> par la société Chimex ;

(iii) les dérivés N-acylés de l'acide glutamique tels que le stéaroyl glutamate de monosodium commercialisé sous la dénomination de Acylglutamate HS 11<sup>R</sup> par la société Ajinomoto et le mélange cocoyl-alcyl-C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>-glutamate de monosodium, le radical alcyle C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> dérivant du suif hydrogéné, commercialisé sous la dénomination de Acylglutamate GS 11<sup>R</sup> par la société Ajinomoto ;

(iv) le cétylsulfate de sodium commercialisé sous la dénomination de Nikkol SCS<sup>R</sup> par la société Nikko Chemicals ;

(v) le cocoyl-monoglycéride sulfate de sodium commercialisé sous la dénomination de Nikkol SGC 80 N<sup>R</sup> par la société Nikko Chemicals ; et

(vi) les dérivés d'ammonium quaternaire, tels que le chlorure de bényltriméthylammonium, le chlorure de dilauridiméthylammonium, le chlorure de distéaryldiméthylammonium, le méthylsulfate de 4,5-dihydro 1-méthyl 2-alcyl-C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>-1-(2-alcyl-C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>-aminoéthyl)-imidazolium, les radicaux alcyles C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> dérivant du suif hydrogéné, commercialisé sous la dénomination Rewoquat W75H<sup>R</sup> par la société Rewo Chemische, le méthylsulfate de dialkylhydroxyéthylméthylammonium dont les radicaux alkyle dérivent du suif, hydrogéné ou non, commercialisé sous la dénomination de Stepanquat VP 85<sup>R</sup> par la société Stepan, et le quaternium-82 commercialisé par la société Seppic sous la dénomination de Amonyl DM<sup>R</sup>.

**[0040]** L'incorporation de ces lipides amphiphiles ioniques non hydrosolubles confère aux particules de gel cubique une charge superficielle entraînant une répulsion électrostatique des particules entre elles.

**[0041]** La phase huileuse des compositions selon l'invention comprend de préférence au moins une huile choisie parmi les huiles d'origine végétale ou animale, les huiles minérales et les huiles de synthèse.

**[0042]** Parmi les huiles d'origine végétale, on peut notamment citer l'huile d'amande d'abricot, l'huile de tournesol, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile de courge, l'huile de pépins de raisin ou de cassis, l'huile de jojoba, l'huile d'amande douce, l'huile de carthame, l'huile de sésame, l'huile de bourrache, l'huile de noisette, l'huile de macadamia et la fraction liquide du beurre de karité. Comme huiles végétales, on peut également utiliser des huiles essentielles telles que l'huile d'eucalyptus, l'huile de lavandin, l'huile de lavande, l'huile de vétiver, l'huile de litsea cubeba, l'huile de citron, l'huile de santal, l'huile de romarin, l'huile de camomille, l'huile de sariette, l'huile de noix de muscade, l'huile de cannelle, l'huile d'hysope, l'huile de carvi, l'huile d'orange, l'huile de géranol, l'huile de cade et l'huile de bergamote.

**[0043]** Parmi les huiles d'origine animale, on peut notamment citer les huiles de poisson, l'huile de tortue, l'huile de vison ainsi que le squalène hydrogéné (ou perhydro-squalène).

**[0044]** Comme huiles minérales, on peut notamment citer l'huile de paraffine et les isoparaffines.

**[0045]** Parmi les huiles de synthèse, on peut notamment citer les hydrocarbures tels que l'isohexadécane, le polydécène et le polyisobutène, les alcools gras tels que l'octyldodécanol, l'alcool isostéarylique et l'alcool oléique, les esters tels que les glycérides d'acides gras essentiels, les triglycérides des acides caprique et caprylique et leurs mélanges, et les esters d'alcool gras et d'acide gras linéaire ou ramifié, tels que l'huile de purcellin (octanoate de cétéaryle/myristate d'isopropyle) et le mélange d'heptanoate de stéaryle et d'octanoate de stéaryle commercialisé sous la dénomination Dub Solid<sup>R</sup> par la société Stéarinerie Dubois.

**[0046]** Comme huiles de synthèse, on peut également utiliser dans les compositions selon l'invention, des huiles de silicone de type linéaire comme le polydiméthylsiloxane, de type cyclique comme le cyclopentadiméthylsiloxane et le cyclohexadiméthylsiloxane, et de type organomodifié comme le polyphényltriméthylsiloxane et le polydiméthylsiloxane oxyéthyléné et/ou oxypropyléné. On peut encore citer des huiles fluorées telles que les perfluorodécahydronaphtalènes comme la perfluorodécylène, ainsi que des huiles de type perfluoré, telles que les perfluoropolyméthylisopropyléthers.

**[0047]** L'homme du métier veillera à ne pas introduire dans la composition de l'invention des composés de nature ou en quantité susceptibles d'empêcher la préparation d'une composition telle que définie selon l'invention.

**[0048]** Bien entendu, grâce à la structure particulière des particules de gel cubique, il est possible d'incorporer dans celles-ci à la fois des principes actifs hydrophiles et lipophiles, même si ceux-ci présentent une certaine incompatibilité entre eux. Parmi les différents principes actifs pouvant être incorporés, on peut notamment citer les agents antioxydants ou anti-radicaux libres tels que les complexants et les chélateurs (EDTA, tocophérol et ses esters) ; les agents hydratants ou humectants tels que les polyols (glycérine, sorbitol), l'acide hyaluronique et son sel de sodium ; les filtres UV ; les agents kératolytiques tels que l'acide rétinoïque et les hydroxyacides tels que l'acide salicylique et ses dérivés ; les accélérateurs de bronzage tels que la caféine et les dérivés de tyrosine ; les dépigmentants tels que l'acide kojique, la vitamine C et ses dérivés tels que l'ascorbyl phosphate de magnésium, l'arbutine et ses dérivés ; les matières colorantes ; les autobronzants tels que la dihydroxyacétone et les indoles ; les liporégulateurs tels que le  $\gamma$ -orizanol, l'extrait de Centella asiatica, la caféine et la théophylline ; les agents anti-âge et antirides tels que les hydroxyacides et notamment les  $\alpha$ -hydroxyacides comme l'acide glycolique, l'acide lactique et leurs dérivés, le rétinol et

ses dérivés comme l'acétate, le palmitate et le propionate de rétinol, et les rétinoïdes ; les agents anti-inflammatoires et cicatrisants tels que l'acide 18  $\beta$ -glycyrrhétinique et ses sels, l' $\alpha$ -bisabolol ; les corticoïdes et l'extrait de Centella asiatica ; les antibactériens et antifongiques ; les insectifuges ; les déodorants ; les antipelliculaires ; les agents anti-chute des cheveux tels que le nicotinate de méthyle ou d'hexyle et le minoxidil ; les colorants capillaires tels que les bases et les coupleurs d'oxydation, les colorants directs et les colorants auto-oxydables ; les agents réducteurs pour permanentes ; les agents conditionneurs pour peau et cheveux.

[0049] On peut utiliser dans les compositions selon l'invention soit des particules de gel cubique ne contenant pas de principes actifs, soit des particules contenant au moins un principe actif hydrophile ou lipophile, soit encore des particules contenant à la fois au moins un principe actif hydrophile et au moins un principe actif lipophile.

[0050] Selon un mode de réalisation des compositions selon l'invention, il est également possible d'incorporer au moins un principe actif dans la phase huileuse et/ou dans la phase aqueuse. Ce principe actif peut être notamment choisi parmi les principes actifs tels que définis précédemment.

[0051] Les compositions selon l'invention peuvent en outre contenir différents additifs conventionnels. Parmi ceux-ci, on peut notamment citer des agents conservateurs, des parfums, des pigments ( $\text{TiO}_2$ ), des matières colorantes, des charges et des agents gélifiants hydrophiles ou lipophiles.

[0052] Parmi les agents gélifiants hydrophiles pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut citer en particulier les dérivés de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose et les alkylhydroxyéthylcelluloses telles que la cétylhydroxyéthylcellulose ; les dérivés d'algues tels que le satigum ; les gommes naturelles telles que l'adragante ou la gomme guar ; les polymères synthétiques tels que les polymères ou copolymères carboxyvinyles et en particulier ceux commercialisés sous les dénominations de Carbopol<sup>®</sup> par la société Goodrich ou de Synthalen<sup>®</sup> par la société 3V SA. La proportion en agent gélifiant va de préférence de 0,1 à 2 % du poids total de la composition.

[0053] De préférence, la composition selon l'invention est obtenue selon un procédé de préparation comprenant au moins deux étapes. La première étape consiste généralement à préparer une dispersion aqueuse de particules de gel cubique telles que définies précédemment, par fragmentation, à l'aide d'un homogénéiseur, d'un gel cubique formé à l'aide d'au moins deux composés tels que définis précédemment et d'eau, en présence éventuellement de lipides amphiphiles ioniques non hydrosolubles et/ou de principes actifs hydrophiles et/ou lipophiles et/ou d'un agent dispersant et stabilisant tels que définis précédemment. L'homogénéiseur peut être du type rotor-stator à fort gradient de cisaillement comme le Virtis<sup>®</sup> ou le Heidolph Diap 600<sup>®</sup> ou un homogénéiseur haute pression fonctionnant entre 200 et 1.800 bars environ (20 à 180 MPa).

[0054] Il est bien entendu possible d'introduire, à ce stade de la préparation de la dispersion aqueuse des particules de gel cubique, divers additifs et/ou principes actifs dans la phase aqueuse. Après la formation des particules de gel cubique, l'agent dispersant et stabilisant se trouve, généralement, à l'extérieur desdites particules.

[0055] La deuxième étape consiste généralement ensuite à ajouter à ladite dispersion obtenue une phase huileuse contenant éventuellement certains additifs et/ou principes actifs lipophiles et à soumettre le mélange à une agitation mécanique qui peut être notamment réalisée à l'aide d'un homogénéiseur du même type que ceux définis ci-dessus.

[0056] Divers additifs et/ou principes actifs peuvent être également introduits à ce stade de la préparation. En particulier, lorsque l'on souhaite préparer une dispersion gélifiée, on ajoute généralement au mélange obtenu après la seconde étape, une solution aqueuse contenant un agent gélifiant.

[0057] La composition de l'invention peut être notamment destinée à un usage topique et en particulier cosmétique, dermatologique et/ou pharmaceutique ; elle doit alors contenir un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau, les tissus, les muqueuses et/ou les cheveux des êtres humains. Cette composition peut être plus ou moins fluide, être blanche ou colorée et avoir l'aspect d'une crème, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une pâte, d'une mousse.

[0058] La composition de l'invention peut être appliquée par voie topique notamment sur le visage, y compris autour des yeux, sur le corps ainsi que sur le cuir et les fibres kératiniques telles que les cheveux et les cils des êtres humains.

[0059] Les compositions de l'invention, trouvent leur application dans un grand nombre de traitements cosmétiques et/ou dermatologiques de la peau, des muqueuses, plus spécialement des lèvres, et des cheveux, y compris le cuir chevelu.

[0060] Les compositions selon l'invention peuvent par exemple être utilisées sur la peau (du visage ou du corps), les muqueuses, le cuir chevelu et/ou les fibres kératiniques telles que les cheveux et les cils, comme produits de soin et/ou de nettoyage et/ou de conditionnement, comme produits de maquillage par incorporation de charges, de pigments ou de colorants, et comme produits de protection solaire après introduction de pigments, de charges et/ou de filtres appropriés.

[0061] Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de traitement cosmétique pour le soin et/ou le nettoyage et/ou le conditionnement et/ou le maquillage et/ou la protection de la peau, des fibres kératiniques, du cuir chevelu et/ou des muqueuses, consistant à appliquer sur la peau, les fibres kératiniques, le cuir chevelu et/ou les muqueuses une composition telle que définie ci-dessus.

[0062] Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition selon l'invention pour la préparation d'une com-

position thérapeutique destinée au traitement et/ou au soin de la peau, des fibres kératiniques, du cuir chevelu et/ou des muqueuses.

[0063] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples donnés à titre illustratif et non limitatif.

#### Exemple 1 : émulsion H/E

[0064]

<i>Première phase :</i>	
Isostéarate de diglycérol	1,2 %
Di/tri-oléate de diglycérol	1,8 %
Eau déminéralisée	1,25 %
Glycérine	3 %
Polysorbate 40 (Montanox 40 DFR)	1 %
Eau déminéralisée	52,75 %
<i>Deuxième phase :</i>	
Huile d'amande d'abricot	6 %
Perhydrosqualène	6 %
Cyclopentadiméthylsiloxane	2 %
<i>Troisième phase :</i>	
Cetylhydroxyethylcellulose (Natrosol Plus Grade 330 CS <sup>R</sup> ) (Société AQUALON)	1 %
Conservateurs	0,3 %
Eau déminéralisée	23,7 %

#### Exemple 2 : émulsion E/H

[0065]

<i>Première phase :</i>	
Monoléate de diglycérol	0,9 %
Di/tri-oléate de diglycérol	1,65 %
Eau déminéralisée	1,04 %
Glycérine	2,5 %
Polysorbate 40 (Montanox 40 DFR)	0,21 %
Conservateurs	0,3 %
Eau déminéralisée	78,3 %
<i>Deuxième phase :</i>	
Heptanoate de stéaryle/Octanoate de stéaryle	3,5 %
Huile de jojoba	4,2 %
Cyclopentadiméthylsiloxane	6,2 %
Cyclohexadiméthylsiloxane	1,2 %

**Exemple 3 : émulsion E/H**

[0066]

5

10

15

20

<i>Première phase :</i>	
Monoléate de diglycérol	0,89 %
Di/tri-oléate de diglycérol	1,65 %
Stéaroylglutamate de monosodium	0,01 %
Eau déminéralisée	1,05 %
Glycérine	3 %
Conservateurs	0,3 %
Eau déminéralisée	77,8 %
<i>Deuxième phase :</i>	
Heptanoate de stéaryle/Octanoate de stéaryle	3,6 %
Huile d'amande d'abricot	4,4 %
Cyclopentadiméthylsiloxane	7,3 %

**Exemple 4 : émulsion H/E**

25

[0067]

30

35

40

45

50

<i>Première phase :</i>	
Isostéarate de diglycéryle	1,8 %
Décyl-2 tétradécanoate de diglycérol	1,2 %
Phosphate de monocétyle	0,03 %
Eau déminéralisée	1,25 %
Glycérine	3 %
Triéthanolamine	0,01 %
Eau déminéralisée	53,7 %
<i>Deuxième phase :</i>	
Perhydrosqualène	7 %
Huile d'amande d'abricot	7 %
<i>Troisième phase :</i>	
Carbomer (Carbopol 980 <sup>R</sup> fourni par la société GOODRICH)	0,4 %
Triéthanolamine	0,4 %
Conservateurs	0,3 %
Eau déminéralisée	23,91 %

**Revendications**

55

1. Composition sous forme d'une dispersion comprenant une phase aqueuse et une phase huileuse, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des particules de gel cubique, formées par un mélange d'au moins deux composés amphiphiles, l'un des composés amphiphiles étant susceptible de former en présence d'eau une phase lamellaire et l'autre étant susceptible de former en présence d'eau une phase hexagonale inverse.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé amphiphile susceptible de former une phase lamellaire est choisi parmi les monoesters de diglycérol.
- 5 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé amphiphile susceptible de former une phase hexagonale inverse est choisi parmi les mono-, di- ou tri-esters de diglycérol, les carbamates d'aminopolyols et leurs mélanges.
- 10 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé amphiphile susceptible de former une phase lamellaire est choisi parmi l'isostéarate de diglycérol, le mono-oléate de diglycérol et leurs mélanges.
- 15 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé amphiphile susceptible de former une phase hexagonale inverse est choisi parmi le décyl-2 tétradécanoate de diglycérol, le di/tri-oléate de diglycérol, le 3-N-(2-décyl-tétradécyloxy-carbonyl)-amino-1,2-propanediol et le N-2-dodécylhexadécyl-oxy-carbonyl-N-méthyl-D-glucamine, et leurs mélanges.
- 20 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le mélange des deux composés amphiphiles est constitué de 10 à 90 % en poids du composé amphiphile susceptible de former une phase lamellaire et de 10 à 90 % en poids du composé amphiphile susceptible de former une phase hexagonale inverse, par rapport au poids total du mélange.
- 25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le mélange des deux composés amphiphiles est choisi parmi les mélanges suivants :
  - 55 à 75 % en poids d'isostéarate de diglycérol et 25 à 45 % en poids de décyl-2 tétradécanoate de diglycérol ;
  - 30 à 65 % en poids d'isostéarate de diglycérol et 35 à 70 % en poids de di/tri-oléate de diglycérol ;
  - 75 à 85 % en poids d'isostéarate de diglycérol et 15 à 25 % en poids de 3-N-(2-décyl-tétradécyloxy-carbonyl)-amino-1,2-propanediol ;
  - 30 - 55 à 75 % en poids d'isostéarate de diglycérol et 25 à 45 % en poids de N-2-dodécylhexadécyl-oxy-carbonyl-N-méthyl-D-glucamine ;
  - 15 à 50 % en poids de mono-oléate de diglycérol et 50 à 85 % en poids de di/tri-oléate de diglycérol.
- 35 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 15 % en poids de composés amphiphiles constituant les particules de la phase cubique par rapport au poids total de la composition.
- 40 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 2 à 40% en poids de phase huileuse par rapport au poids total de la composition.
- 45 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport en poids des composés amphiphiles et de la phase huileuse va de 0,02/1 à 1/1 et mieux de 0,05/1 à 0,5/1.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules de gel cubique ont une taille allant de 0,05 µm à 1 µm.
- 45 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est une émulsion H/E et que la taille des gouttelettes de la phase huileuse dispersée va de préférence de 0,1 à 10 µm.
- 50 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle est une émulsion E/H.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un agent dispersant et stabilisant choisi parmi les tensioactifs hydrosolubles à température ambiante, contenant une chaîne grasse, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 8 à 22 atomes de carbone.
- 55 15. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent dispersant et stabilisant est choisi parmi les alkyl ou alcényl esters de sorbitan polyoxyéthylénés comportant au moins 20 motifs d'oxyde d'éthylène.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre

au moins un lipide amphiphile ionique non hydrosoluble.

- 5
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase huileuse comprend au moins une huile choisie parmi les huiles d'origine végétale ou animale, les huiles minérales et les huiles de synthèse.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules de gel cubique contiennent au moins un principe actif choisi parmi les principes actifs hydrophiles et lipophiles.
- 10
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un principe actif dans la phase huileuse et/ou dans la phase aqueuse.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un agent gélifiant.
- 15
21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent gélifiant est choisi parmi les dérivés de cellulose, les dérivés d'algues, les gommes naturelles et les polymères synthétiques.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est destinée à un usage cosmétique, dermatologique et/ou pharmaceutique.
- 20
23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une crème, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une pâte, d'une mousse.
- 25
24. Procédé de traitement cosmétique pour le soin et/ou le nettoyage et/ou le conditionnement et/ou le maquillage et/ou la protection de la peau, des fibres kératiniques, du cuir chevelu et/ou des muqueuses, consistant à appliquer sur la peau, les fibres kératiniques, le cuir chevelu et/ou les muqueuses, une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 30
25. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 pour la préparation d'une composition thérapeutique destinée au traitement et/ou au soin de la peau, des fibres kératiniques, du cuir chevelu et/ou des muqueuses.

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 99 40 1436

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	WO 95 34287 A (GS DEVELOPMENT AB) 21 décembre 1995 (1995-12-21) * le document en entier *	1,2,6, 8-19	A61K7/00 A61K9/127
X	J. SEDDON: "an inverse face-centered cubic phase formed by diacylglycerol-phosphatidylcholine mixtures" BIOCHEMISTRY, vol. 29, no. 34, 1990, pages 7997-8002, XP000612108 * le document en entier *	1,2,6, 8-17	
X	M. LEAVER ET AL.: "phase behaviour and structure in a non-ionic surfactant-oil-water mixture" J. CHEM. SOC., FARADAY TRANS., vol. 91, no. 23, 1995, pages 4269-4274, XP002100883 * le document en entier *	1	
X	K. LARSSON: "the structure of mesomorphic phases and micelles in aqueous glyceride systems" ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE NEUE FOLGE, vol. 56, no. 3-4, 1967, pages 173-198, XP002100884 * le document en entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) A61K
A,D	EP 0 711 540 A (L'OREAL) 15 mai 1996 (1996-05-15)	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30 septembre 1999	Examineur Glikman, J-F
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (03/92) (PMA/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 1436

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

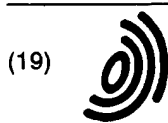
30-09-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9534287 A	21-12-1995	AU 2756395 A	05-01-1996
		CA 2192190 A	21-12-1995
		EP 0767656 A	16-04-1997
		FI 964959 A	11-12-1996
		JP 10504532 T	06-05-1998
		NO 965380 A	13-12-1996
		SE 9402106 A	16-12-1995
		US 5807573 A	15-09-1998
EP 711540 A	15-05-1996	FR 2726762 A	15-05-1996
		CA 2162520 A	11-05-1996
		JP 8225465 A	03-09-1996
		US 5756108 A	26-05-1998

EPO FORM P/460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 184 031 A2**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
06.03.2002 Bulletin 2002/10

(51) Int Cl.7: **A61K 7/50, C11D 7/00**

(21) Numéro de dépôt: **01401904.6**

(22) Date de dépôt: **16.07.2001**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **31.08.2000 FR 0011130**

(71) Demandeur: **L'OREAL  
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Picard-Lesboueyries, Elisabeth  
78140 Vellzy (FR)**  
• **Gulliou, Véronique  
92160 Antony (FR)**

(74) Mandataire: **Rasson, Catherine et al  
L'OREAL-DPI 6 rue Bertrand Sincholle  
92585 Clichy Cedex (FR)**

(54) **Crème cosmétique moussante pour le traitement des peaux grasses**

(57) La présente demande concerne une composition moussante pour application topique, contenant (1) un système tensioactif tel qu'au moins une phase paracristalline hexagonale directe ou cubique apparaisse quand la température augmente au-delà de 30°C et que cette phase paracristalline reste présente jusqu'à au moins 45°C et (2) un actif choisi parmi les antibiotiques et les agents antiséborrhéiques.

Le système tensioactif permettant d'obtenir l'apparition d'une telle phase paracristalline comprend de pré-

férence au moins un tensioactif hydrosoluble et au moins un tensioactif insoluble dans l'eau. Il comporte de préférence au moins un savon hydrosoluble.

Ces compositions se présentent sous forme de crèmes ayant une bonne stabilité physique à température ambiante et même jusqu'à au moins 45°C. Elles peuvent être utilisées dans les domaines cosmétique ou dermatologique, pour le nettoyage ou le traitement des peaux grasses et/ou à tendance acnéique.

EP 1 184 031 A2

## Description

[0001] La présente invention se rapporte à une composition moussante rinçable constituant une crème pour application topique, contenant un système tensioactif particulier et un actif antibiotique ou antiséborrhéique, et présentant une bonne stabilité physique jusqu'à au moins 45°C, ainsi qu'à son utilisation dans les domaines cosmétique ou dermatologique, notamment pour le nettoyage ou le traitement des peaux grasses et/ou à tendance acnéique.

[0002] Le nettoyage de la peau est très important pour le soin du visage. Il doit être le plus performant possible car les résidus gras tels que l'excès de sébum, les restes des produits cosmétiques utilisés quotidiennement et les produits de maquillage notamment les produits « waterproof » résistants à l'eau, s'accumulent dans les replis cutanés et peuvent obstruer les pores de la peau et entraîner l'apparition de boutons.

[0003] Les peaux grasses et/ou à tendance acnéique nécessitent un nettoyage adapté capable d'éliminer parfaitement le sébum, de purifier la surface de la peau et de nettoyer les pores en profondeur. La peau grasse ou hyperséborrhéique se caractérise par une peau luisante, parfois d'aspect huileux, épaisse, aux pores pilosébacés dilatés. En outre, elle favorise la desquamation. L'hypersécrétion sébacée est le plus souvent liée à une hyperandrogénie due soit à une hyperproduction d'androgènes par une glande endocrine, soit à une hyperproduction périphérique au niveau de la glande sébacée à partir des androgènes et/ou proandrogènes environnants. L'androgène qui induit la synthèse lipidique au niveau du noyau du sébocyte est la dihydrotestostérone (DHT) qui provient de la réduction de la testostérone par la 5 alpha réductase. L'aspect général de la peau est granuleux, et suivant les cas, la peau peut présenter des imperfections bien connues telles que points blancs, points noirs, petits boutons, microkystes sébacés, qui sont bien souvent des préludes à l'installation d'affections acnéiques.

[0004] Par ailleurs, l'acné vulgaris, appelé communément acné, est un désordre cutané affectant un grand nombre de personnes. Il se développe notamment chez les personnes présentant une hyperséborrhée. L'acné se produit lorsque les follicules sébacés, localisés sur la face et le dos, deviennent obstrués par le sébum et les cellules épithéliales. L'obstruction du follicule crée un micro-comédon qui peut évoluer en comédon ou en lésion inflammatoire. Une bactérie résidente anaérobie, *Propioni bacterium acnes*, prolifère dans cet environnement riche en sébum et en cellules folliculaires. Cette bactérie peut produire localement une inflammation, par la libération de lipases qui conduit à la formation d'acides gras libres. Ces derniers sont eux-mêmes comédogènes et irritants primaires. En effet des facteurs chimiotactiques sont sécrétés par *P. acnes* et agissent par attraction des neutrophiles de la paroi folliculaire.

[0005] Des actifs spécifiques pour peaux grasses,

tels que par exemple l'acide salicylique, le peroxyde de benzoyle ou le triclosan, sont utilisés dans des compositions de nettoyage de la peau pour éviter l'apparition de tels phénomènes. On connaît plusieurs types de produits de nettoyage de la peau grasse, et notamment les lotions et les gels aqueux détergents moussants. Ces produits ont une action nettoyante grâce aux tensioactifs qui mettent en suspension les résidus gras et les pigments des produits de maquillage. Ils sont efficaces et agréables à utiliser du fait qu'ils moussent et qu'ils sont facilement éliminés. Toutefois, ils sont généralement assez fluides, et il est difficile de les épaissir tout en gardant de bonnes propriétés moussantes.

[0006] Pour obtenir de bonnes performances moussantes tout en ayant une composition épaisse, on a cherché à préparer des crèmes moussantes. On entend ici par « crèmes moussantes » des compositions opaques, visqueuses, souvent commercialisées en tube et constituées généralement d'un milieu aqueux contenant un mélange de tensioactifs tels que les sels d'acides gras (savons) ou les tensioactifs synthétiques anioniques, non ioniques, amphotères, et d'autres additifs tels que par exemple des polymères, des polyols, des charges. Ces crèmes destinées en particulier au nettoyage de la peau développent de la mousse quand elles sont mélangées avec de l'eau. Elles peuvent être utilisées de deux façons :

- la première utilisation consiste à étaler la crème dans les mains, à l'appliquer sur le visage ou sur le corps puis à la masser en présence d'eau pour développer la mousse directement sur le visage ou le corps.
- l'autre utilisation possible de ce type de produit consiste à développer la mousse dans les paumes des mains avant d'être appliquée sur le visage ou le corps.

Dans les deux cas, la mousse est ensuite rincée.

[0007] Toutefois, la plupart des crèmes moussantes actuellement sur le marché présentent l'inconvénient d'être instables à chaud, c'est-à-dire au-dessus de 40°C. Cela signifie que, si elles sont entreposées quelques jours à cette température, elles présentent une démixtion macroscopique, aboutissant à une séparation en au moins deux phases. Les crèmes ainsi demixées à une température nettement supérieure à la température ambiante se révèlent hétérogènes après retour à la température ambiante et donc inutilisables du fait de la dégradation de la texture et des propriétés moussantes. On entend ici par température ambiante une température tempérée, c'est-à-dire d'environ 20 à 25°C. Une telle instabilité est dommageable pour la conservation de la crème elle-même mais aussi pour la stabilité de l'actif ou des actifs qu'elle contient.

[0008] En effet, il est indispensable que ce type de produit soit stable sur une large plage de températures car, au cours de sa vie, le produit peut être exposé à

des températures allant de -20°C à +45°C minimum selon les conditions de climat, de stockage et/ou de transport. Par exemple, il faut qu'une crème transportée dans une voiture qui risque de rester longtemps sous le soleil, c'est-à-dire à une température atteignant facilement 50°C, conserve sa stabilité. Il faut aussi que ces crèmes moussantes puissent être utilisées dans les pays chauds sans que leur transport et leur conservation ne posent de problème.

[0009] Il est bien connu qu'il est possible d'empêcher cette séparation de phases d'une crème moussante en augmentant, par addition de polymères ou de charges, la consistance du produit soumis à des températures de +40° à +45°C. Toutefois, dans ce cas, le produit devient très rigide à température ambiante tempérée et ne correspond plus aux propriétés recherchées pour l'application sur la peau, et notamment il devient difficile de le mélanger à l'eau et de le faire mousser.

[0010] Il subsiste donc le besoin d'une crème moussante destinée au traitement des peaux grasses ou à tendance acnéique, stable jusqu'à au moins 45°C, dont l'aspect de crème soit maintenu à température ambiante même après passage à une température plus élevée et ayant de bonnes caractéristiques de moussage.

[0011] La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'on pouvait atteindre le but de l'invention et obtenir une composition moussante se présentant sous forme d'une crème et ayant une bonne stabilité, même à des températures de +40 - +45°C, en utilisant un système tensioactif tel qu'au moins une phase paracristalline de type hexagonale directe ou cubique apparaisse quand ladite composition est chauffée à une température supérieure à 30°C et que cette phase paracristalline reste présente jusqu'à au moins 45°C.

[0012] Le fait qu'une phase paracristalline de type hexagonale directe ou cubique apparaisse quand ladite composition est chauffée à une température supérieure à 30°C et que cette phase paracristalline reste présente jusqu'à au moins 45°C signifie que cette phase est présente à une température comprise entre 30°C et au moins 45°C.

[0013] Pour obtenir la stabilité requise, on préfère que la phase paracristalline formée (ou cristal liquide) soit du type phase hexagonale directe. Il n'est pas nécessaire que cette phase paracristalline soit présente à température ambiante mais elle doit impérativement apparaître au delà d'une température comprise entre 30°C et 45°C.

[0014] Les crèmes moussantes, qui ne présentent pas une organisation de phases, telle que citée ci-dessus, ne sont généralement pas stables à 45°C. A cette température, elles subissent une démixtion macroscopique entre au moins deux phases et elles sont ensuite inappropriées à l'utilisation recherchée quand elles sont de nouveau à la température ambiante.

[0015] Ainsi, la présente demande a pour objet une composition moussante constituant une crème pour application topique, contenant dans un milieu aqueux, (1)

un système tensioactif tel qu'au moins une phase paracristalline de type hexagonale directe et/ou cubique apparaisse quand la température augmente au-delà de 30°C et que cette phase paracristalline reste présente jusqu'à au moins 45°C, (2) un actif choisi parmi les actifs antiséborrhéiques et les antimicrobiens.

[0016] La composition obtenue constitue une crème opaque qui a de très bonnes propriétés cosmétiques (douceur, onctuosité), mousse bien et a une bonne stabilité pendant longtemps et à températures élevées.

[0017] Les compositions obtenues sont particulièrement bien adaptées à l'élimination du sébum et au nettoyage des pores qui constituent les points majeurs de la problématique de la peau grasse en matière de nettoyage.

[0018] La ou les phases paracristallines présentes au-delà de +30°C peuvent être de type hexagonale directe ou cubique, ou être un mélange de ces deux phases ou un mélange d'une de ces phases ou de ces deux phases avec une phase de type lamellaire. La ou les phase(s) paracristalline(s) comporte(nt) de préférence au moins une phase hexagonale directe.

[0019] On donne dans la présente demande aux termes de phase lamellaire, phase hexagonale directe et phase cubique, les sens que leur donne habituellement l'homme du métier.

[0020] Ainsi, on entend par phase lamellaire (phase D selon EKWALL, voir *Advances in Liquid Crystals*, vol. 1, page 1-143, Acad. Press, 1975, Ed. G.H. Brown), une phase cristal liquide à symétrie plane, comprenant plusieurs bicouches d'amphiphile disposées en parallèle et séparées par un milieu liquide qui est généralement de l'eau.

[0021] On entend par phase hexagonale directe (phase F selon EKWALL, voir *Advances in Liquid Crystals*, vol. 1, page 1-143, Acad. Press, 1975, Ed. G.H. Brown), une phase cristal liquide correspondant à un arrangement hexagonal de cylindres parallèles constitués d'un amphiphile et séparés par un milieu liquide qui est généralement de l'eau. Dans une phase hexagonale directe, le milieu continu est aqueux.

[0022] On entend par phase cubique, une phase organisée d'une manière bi-polaire en domaines hydrophile et lipophile distincts, en contact étroit et formant un réseau tridimensionnel à symétrie cubique thermodynamiquement stable. Une telle organisation a été notamment décrite dans "La Recherche", Vol.23, pp. 306-315, Mars 1992 et dans "Lipid Technology", Vol.2, n°2, pp.42-45, Avril 1990. Selon l'arrangement des domaines hydrophile et lipophile, la phase cubique est dite de type normal ou inverse. Le terme de phase cubique utilisé selon la présente invention regroupe bien entendu les différents types de phases cubiques.

[0023] Une description plus précise de ces phases peut être trouvée dans la Revue Française des Corps Gras, n°2, Février 1969, p 87 à 111, (Lachamp et Vila, « Textures des phases paracristallines »).

[0024] Pour identifier les phases constitutives de la

crème, on peut utiliser différentes techniques, et notamment (1) les mesures par diffraction des rayons-X aux petits angles et aux grands angles et (2) l'observation par microscopie optique en lumière polarisée.

#### Technique de diffraction des rayons-X

[0025] La technique de diffraction des rayons-X est connue comme étant l'une des plus pertinentes pour mettre en évidence les organisations de phases paracristallines, en particulier au sein d'un échantillon. Les mesures par diffraction des rayons X peuvent être effectuées à l'aide d'un générateur CGR Sigma 2060 équipé d'un tube Inel à anticathode Cu et d'une chambre à focalisation linéaire montée en transmission symétrique. Les échantillons sont introduits à température ambiante dans une cellule de mesure obturée par des fenêtres en Mylar ou en Capton et placée dans un porte-échantillon thermorégulé.

[0026] Les spectres de diffraction obtenus avec une longueur d'onde  $\lambda = 1,54$  Angströms (Raie  $K\alpha$  du cuivre) sont enregistrés à l'aide d'un écran photostimulable au phosphore scanné par un module de balayage laser Molecular Dynamics Phosphorimager PSI. La distance détecteur / échantillon est réglée à 133 mm ce qui donne accès à des distances réticulaires comprises entre environ 3 et 110 Angströms. Les spectres sont enregistrés à différentes températures fixes.

[0027] Avec cette technique, les phases paracristallines sont caractérisées par la présence, aux petits angles de diffraction, d'une série de plusieurs raies fines dues à des réflexions de Bragg et correspondant à des distances :  $d_1, d_2, \dots, d_n$  avec des rapports de distance  $d_1/d_1, d_1/d_2, \dots, d_1/d_n$  qui sont caractéristiques de chaque type de phases, comme indiqué par exemple dans « La structure des colloïdes d'association, I. Les phases liquides cristallines des systèmes amphiphile-eau », V. Luzzati, H. Mustachi, A. Skoulios et F. Husson, *Acta Cryst.* (1960), 13, 660-667 ou dans *Biochimica et Biophysica Acta* (1990), 1031, p. 1 à 69, de J.M. Seddon. Ainsi, pour une phase de structure lamellaire et en particulier pour la phase paracristalline de type lamellaire fluide généralement désignée par  $L\alpha$  et encore appelée phase lisse (« neat phase »), les rapports de distance sont égaux à : 1, 2, 3, 4, .... Pour la phase paracristalline de type hexagonal directe généralement désignée par  $H1$  ou  $E$  et encore appelée phase médian (« middle phase »), les rapports de distance sont égaux à : 1,  $\sqrt{3}$ , 2,  $\sqrt{7}$ , .... Aux grands angles de diffraction, les phases paracristallines présentent une bande centrée sur une distance de l'ordre de 4,5 Angströms tandis que les phases cristallines conduisent à des raies fines.

#### Observations par microscopie optique

[0028] Les observations par microscopie optique en lumière polarisée contribuent également à l'identification des phases paracristallines, en particulier lorsque

le nombre de raies observées par diffraction des Rayons-X est insuffisant pour établir sans ambiguïté la nature des phases paracristallines en présence.

[0029] Les observations de microscopie optique en lumière polarisée sont effectuées par exemple à l'aide d'un microscope LABORLUX S (LEITZ) équipé d'un objectif de grossissement 10, d'un système de polariseurs croisés et d'une platine chauffante (METTLER FP80/FP82). L'échantillon est déposé entre lame et lamelle pour microscope, recouvert par une seconde lame et scellement de l'ensemble par l'intermédiaire d'un joint de Parafilm<sup>®</sup>. Les observations sont effectuées à diverses températures fixes ou en balayage de température à 2°C/min entre la température ambiante et environ 95°C.

[0030] Il est connu par exemple que les solutions micellaires isotropes sont non biréfringentes, que les phases paracristallines de type cubique sont également non biréfringentes et que les phases paracristallines de type lamellaire fluide, hexagonal directe ou inverse présentent en lumière polarisée diverses textures caractéristiques décrites par exemple dans « Textures des phases paracristallines rencontrées dans les diagrammes d'équilibre : agents de surface, lipides, eau », F. La-champ et R.M. Vila, *Revue Française des corps gras* (1969), 2, 87-111 ou dans « the aqueous phase behavior of surfactants », Robert G. Laughlin Academic press, (1996)-p. 521-546.

#### Système tensioactif

[0031] Le système tensioactif utilisé dans la composition de l'invention et permettant d'obtenir l'apparition d'une phase paracristalline lors d'un chauffage à au moins 30°C, comprend de préférence au moins un tensioactif hydrosoluble et au moins un tensioactif insoluble dans l'eau.

[0032] On entend par « tensioactif hydrosoluble » un tensioactif qui à une concentration de 20 g/l dans l'eau permute à une température d'environ 25°C, donne une solution isotrope transparente.

[0033] On entend à l'inverse par « tensioactif insoluble dans l'eau » un tensioactif qui à une concentration de 20 g/l dans l'eau permute à une température d'environ 25°C, donne une solution trouble indiquant la non solubilisation du tensioactif dans l'eau.

[0034] Le ou les tensioactifs insolubles dans l'eau forment une phase dispersée dans le milieu aqueux, cette phase dispersée comprenant tous les composés insolubles dans l'eau.

[0035] Le fait d'avoir des tensioactifs insolubles permet d'améliorer les qualités de la mousse obtenue et l'onctuosité de la composition.

#### Tensioactifs hydrosolubles

[0036] On peut utiliser tout tensioactif soluble dans l'eau. Il s'agit de préférence de tensioactifs moussants,

c'est-à-dire aptes à mousser en présence d'eau. Ce sont principalement des dérivés anioniques, non ioniques ou amphotères possédant des chaînes grasses suffisamment courtes pour que ces produits soient bien solubles à température ambiante dans le milieu solvant aqueux de la composition. On peut utiliser un tensioactif hydrosoluble ou un mélange de tels tensioactifs.

**[0037]** Comme tensioactifs hydrosolubles, on peut citer par exemple :

### 1. les tensioactifs anioniques

**[0038]** Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le système tensioactif utilisé comprend de préférence au moins un tensioactif anionique hydrosoluble, et plus particulièrement au moins un acide carboxylique ou un sel d'acide carboxylique hydrosoluble, sel qui est obtenu à partir de l'acide et d'une base. Les acides carboxyliques pouvant être utilisés sont des acides gras, c'est-à-dire des acides comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant de 6 à 16 atomes de carbone et de préférence 10 à 14 atomes de carbone. Les sels de tels acides gras constituent des savons. Le fait qu'un savon soit hydrosoluble ou non dépend à la fois de la longueur de la chaîne alkyle et du contre-ion constituant le sel. Comme sels, on peut utiliser par exemple les sels alcalins, les sels alcalino-terreux, les sels d'ammonium, les sels d'aminocools et les sels d'acides aminés, et notamment les sels de sodium, de potassium, de magnésium, de triéthanolamine, de N-méthylglucamine, de lysine et d'arginine. Les bases susceptibles d'être utilisées pour obtenir ces sels peuvent être par exemple les bases minérales comme les hydroxydes de métaux alcalins (hydroxyde de sodium et potasse), les hydroxydes de métaux alcalino-terreux (de magnésium) ou l'hydroxyde d'ammonium ou encore les bases organiques comme la triéthanolamine, la N-méthylglucamine, la lysine et l'arginine. L'acide carboxylique peut être en particulier l'acide laurique ou l'acide myristique.

**[0039]** Comme savon hydrosoluble, on peut citer par exemple les sels de potassium des acides gras en C10 à C14, et notamment le sel de potassium de l'acide laurique, le sel de potassium de l'acide myristique et leurs mélanges.

**[0040]** Le savon est généralement introduit dans la composition sous forme de la base d'une part et de l'acide gras d'autre part, la formation du sel se faisant in situ. Ainsi, quand le savon hydrosoluble est constitué du sel de potassium de l'acide laurique et/ou du sel de potassium de l'acide myristique, la composition peut contenir alors de l'acide laurique et/ou de l'acide myristique avec une quantité suffisante de potasse pour former les sels de potassium de l'acide laurique et/ou de l'acide myristique.

**[0041]** Comme autres tensioactifs anioniques pouvant être utilisés dans la composition de l'invention comme tensioactif hydrosoluble, on peut citer par exemple

les acides carboxyliques éthoxylés et leurs sels ; les sarcosinates et acylsarcosinates et leurs sels tels que le lauroyl sarcosinate de sodium ; les taurates et méthyltaurates et leurs sels ; les iséthionates et acyl iséthionates, produits de réaction d'acides gras comportant de 10 à 22 atomes de carbone, avec l'acide iséthionique, et leurs sels tels que l'iséthionate de sodium et le cocoyl-iséthionate de sodium ; les sulfosuccinates et leurs sels ; les alkylsulfates et alkyléthersulfates et leurs sels, notamment le laurylsulfate de sodium ou de triéthanolamine, et le lauryléther sulfate de sodium ou de potassium ; les monoalkyl- et dialkylesters d'acide phosphorique et leurs sels, tels que par exemple le mono- et dilauryl phosphate de sodium, le mono- et dilauryl phosphate de potassium, le mono- et dilauryl phosphate de triéthanolamine, le mono- et dimyristyl phosphate de sodium, le mono- et dimyristyl phosphate de potassium, le mono- et dimyristyl phosphate de diéthanolamine, le mono- et dimyristyl phosphate de triéthanolamine ; les alkane sulfonates et leurs sels ; les sels biliaires tels que les cholates, déoxycholates, taurocholates, taurodéoxycholates ; les lipoaminoacides et leurs sels tels que les acylglutamates mono- et di-sodiques ; les tensioactifs géminés, bipolaires, tels que décrits dans Surfactant Science series, vol.74 édité par Krister Homberg.

### 2. Tensioactifs amphotères et zwitterioniques

**[0042]** Comme tensioactifs amphotères ou zwitterioniques susceptibles d'être utilisés comme tensioactifs hydrosolubles, on peut citer par exemple les bétaïnes tels que la diméthylbétaïne, la coco-bétaïne et la cocoamidopropylbétaïne ; les sulfobétaïnes tels que la cocoamidopropylhydroxysultaïne ; les alkylamphoacétates tels que cocoamphodiacétate ; et leurs mélanges.

### 3. Tensioactifs non ioniques

**[0043]** Comme tensioactifs non ioniques susceptibles d'être utilisés comme tensioactifs hydrosolubles, on peut citer par exemple les éthers de polyols, comportant des chaînes grasses (8 à 30 atomes de carbone), tels que les éthers gras de sorbitol ou de glycérile oxyéthylénés ; les éthers et esters de polyglycérol ; les alcools gras polyoxyéthylénés qui sont des éthers formés d'unités d'oxyde d'éthylène et d'au moins une chaîne d'alcool gras ayant de 10 à 22 atomes de carbone, dont la solubilité dépend du nombre d'oxyde d'éthylène et de la longueur de la chaîne grasse ; par exemple, pour une chaîne grasse comportant 12 atomes de carbone, le nombre d'oxyde d'éthylène doit être supérieur à 7, et à titre d'exemple d'alcools gras polyoxyéthylénés, on peut citer les éthers d'alcool laurylique comportant plus de 7 groupes oxyéthylénés ; les alkyl-polyglucosides dont le groupe alkyle comporte de 1 à 14 atomes de carbone (alkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> polyglucosides), comme par exemple le décylglucoside, le laurylglucoside, le cocoyl-

glucoside ; les alkylglucopyranosides et alkylthioglucopyranosides ; les alkyl maltosides ; les alcoyl N méthylglucamide ; les esters de sorbitan polyoxyéthylénés qui comportent généralement de 1 à 100 unités d'éthylène glycol et de préférence de 2 à 40 unités d'oxyde d'éthylène (OE) ; les esters d'aminoalcools ; et leurs mélanges.

**[0044]** Le système tensioactif utilisé dans la composition de l'invention comprend une teneur en tensioactif (s) hydrosoluble(s) pouvant aller par exemple de 10 à 50 % en poids (en matière active), de préférence de 15 à 35 % en poids par rapport au poids total de la composition. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le système tensioactif dans la composition de l'invention comprend au moins 10 % en poids, de préférence au moins 15 % en poids et mieux au moins 20 % en poids de tensioactif(s) hydrosoluble(s) par rapport au poids total de la composition.

#### Tensioactifs insolubles dans l'eau

**[0045]** Les tensioactifs insolubles dans l'eau apportent notamment la texture (consistance) de la composition finale. Par ailleurs, dans la plage de température comprise entre environ 25°C et 45°C, ces tensioactifs s'associent en partie avec les tensioactifs hydrosolubles pour contribuer à la formation de la phase paracristalline (de préférence hexagonale directe) qui est à l'origine de la stabilité du produit jusqu'à au moins 45°C.

**[0046]** Comme tensioactifs insolubles dans l'eau utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer notamment les acides carboxyliques et leurs sels insolubles dans l'eau, sels obtenus à partir de l'acide et d'une base, et donc les savons insolubles dans l'eau, c'est-à-dire les sels d'acides carboxyliques, comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant de 6 à 30 atomes de carbone et de préférence 12 à 22 atomes de carbone. Pour les dérivés comportant une seule chaîne grasse saturée, la chaîne comprend avantageusement de 12 à 32 atomes de carbone, de préférence de 14 à 22 atomes de carbone et mieux de 16 à 20 atomes de carbone. Pour les dérivés comportant une chaîne grasse monoinsaturée ou polyinsaturée ou ramifiée, la chaîne comprend avantageusement de 16 à 34 atomes de carbone et de préférence de 18 à 24 atomes de carbone.

**[0047]** Comme acide carboxylique, on peut citer notamment l'acide palmitique et l'acide stéarique.

**[0048]** Comme sels, on peut utiliser les sels alcalins, les sels alcalino-terreux, les sels d'ammonium, les sels d'aminoalcools et les sels d'acides aminés, et notamment les sels de sodium, de potassium, de magnésium, de triéthanolamine, de N-méthylglucamine, de lysine et d'arginine. Les bases susceptibles d'être utilisées pour obtenir ces sels peuvent être par exemple les bases minérales comme les hydroxydes de métaux alcalins (hydroxyde de sodium et potasse), les hydroxydes de métaux alcalino-terreux (de magnésium) ou l'hydroxyde

d'ammonium ou encore les bases organiques comme la triéthanolamine, la N-méthylglucamine, la lysine et l'arginine.

**[0049]** On peut citer par exemple comme savon insoluble, le sel de sodium des acides gras en C12 à C22 et le sel de potassium des acides gras en C16 à C22, et notamment le sel de potassium de l'acide palmitique et le sel de potassium de l'acide stéarique.

**[0050]** Le savon est généralement introduit dans la composition sous forme de la base d'une part et de l'acide gras d'autre part, la formation du sel se faisant in situ. Ainsi, quand le savon insoluble est constitué du sel de potassium de l'acide palmitique et/ou du sel de potassium de l'acide stéarique, la composition peut contenir alors de l'acide palmitique et/ou de l'acide stéarique avec une quantité suffisante de potasse pour former les sels de potassium de l'acide palmitique et/ou de l'acide stéarique.

**[0051]** Comme autres tensioactifs pouvant être utilisés dans la composition de l'invention comme tensioactif insoluble, on peut citer par exemple les tensioactifs insolubles non ioniques ou anioniques, comme les esters de glycéryle et d'acides gras comportant de 14 à 30 atomes de carbone, tels que le stéarate de glycéryle ; les alkylpolyglucosides dont le groupe alkyle comporte de 15 à 30 atomes de carbone (alkyl-C<sub>15</sub>-C<sub>30</sub> polyglucosides), comme par exemple le cétoestéarylglucoside ; les dérivés de stérols et de phytostérols éventuellement oxyéthylénés ; les sels alcalins du cholestérol sulfate, et en particulier le sel de sodium ; les sels alcalins du cholestérol phosphate, et en particulier le sel de sodium ; les alcools gras polyoxyéthylénés comportant une chaîne oxyéthylénée ayant un petit nombre de groupes oxyéthylénés, et en particulier moins de 10 groupes oxyéthylénés ; les dialkylphosphates tels que les sels alcalins du dicétylphosphate, et en particulier les sels de sodium et de potassium ; les sels alcalins du dimyristylphosphate, et en particulier les sels de sodium et de potassium ; les lécithines ; les sphingomyélines ; les céramides et leurs mélanges.

**[0052]** Le système tensioactif utilisé dans la composition de l'invention comprend de préférence une teneur en tensioactif(s) insoluble(s) dans l'eau allant de 5 à 50 % (en matière active), et de préférence de 5 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

**[0053]** Le système tensioactif (tensioactifs hydrosolubles et insolubles) est présent dans la composition de l'invention en une quantité, en matière active, pouvant aller par exemple de 20 à 65 % en poids, et va de préférence de 30 à 65 % en poids et mieux de 40 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition. De préférence, le système tensioactif comprend une quantité de savon(s) hydrosoluble(s) d'au moins 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, et une quantité totale de savons (hydrosolubles et insolubles) de préférence d'au moins 20 % en poids par rapport au poids total de la composition et allant de préférence de 30 à 40 % en poids par rapport au poids total

de la composition.

[0054] L'actif utilisé dans la composition de l'invention est choisi parmi les actifs antiséborrhéiques, les antimicrobiens et leurs mélanges. Comme actifs antiséborrhéiques, on peut citer par exemple les oestrogènes, la cyprotérone et son acétate, les rétinoïdes et arorétinoïdes (l'acide 13 cis rétinolique), le rétinol et ses dérivés, le soufre et les dérivés soufrés, le peroxyde de benzoyle, les dérivés de zinc tels que le sulfate de zinc, le chlorure d'aluminium, le disulfure de sélénium, les vitamines B, et leurs mélanges.

[0055] Les antimicrobiens peuvent être choisis parmi les antibiotiques, les antifongiques et leurs mélanges. Comme antimicrobiens, on peut citer par exemple les actifs suivants : dérivés de  $\beta$ -lactam, dérivés de quinolone, ciprofloxacine, norfloxacine, tétracycline et ses sels (chlorhydrate), érythromycine et ses sels (de zinc, estolate, stéarate), amikacine et ses sels (sulfate), 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphenyl éther (triclosan), 3,4,4'-trichlorobanilide (tricarban), phénoxyéthanol, phénoxypropanol, phénoxyisopropanol, doxycycline et ses sels (chlorhydrate), capréomycine et ses sels (sulfate), chloréxidine et ses sels (gluconate, chlorhydrate), chlorotétracycline et ses sels (chlorhydrate), oxytétracycline et ses sels (chlorhydrate), clindamycine et ses sels (chlorhydrate), éthambutol et ses sels (chlorhydrate), hexamidine et ses sels (iséthionate), métronidazole et ses sels (chlorhydrate), pentamidine et ses sels (chlorhydrate), gentamicine et ses sels (sulfate), kanamycine et ses sels (sulfate), linéomycine et ses sels (chlorhydrate), méthacycline et ses sels (chlorhydrate), méthénamine et ses sels (hippurate, mandelate), minocycline et ses sels (chlorhydrate), néomycine et ses sels (sulfate), netilmicine et ses sels (sulfate), paromomycine et ses sels (sulfate), streptomycine et ses sels (sulfate), tobramycine et ses sels (sulfate), miconazole et ses sels (chlorhydrate), amanfadine et ses sels (sulfate, chlorhydrate), octopirox, parachlorometaxylénol, nystatine, tolnaftate, zinc pyrithione, clotrimazole, acide salicylique, acide n-octanoyl-5 salicylique (ou acide capryloyl-salicylique), peroxyde de benzoyle, acide 3-hydroxybenzoïque, acide glycolique, acide lactique, acide 4-hydroxybenzoïque, acide acétylsalicylique, acide 2-hydroxybutanoïque, acide 2-hydroxypentanoïque, acide 2-hydroxyhexanoïque, acide phytique, acide N-acetyl-L-cystéine, acide lipoïque, acide azélaïque, acide arachidonique, ibuprofène, naproxène, hydrocortisone, acetaminophène, resorcinol, chlorhydrate de lidocaïne, sulfate de néocycline, octoxyglycérine, octanoylglycine (ou capryloylglycine), caprylylglycol (1,2-octanediol), acide 10-hydroxy-2-décanoïque, et leurs mélanges.

[0056] Certains de ces actifs peuvent avoir plusieurs fonctions. Par exemple, l'acide salicylique peut également favoriser la desquamation des cellules épidermiques, et contribuer à une normalisation de l'étalement du sébum sur la peau.

[0057] L'acide azélaïque, outre son activité antibactérienne sur les peaux acnéiques, inhibe la prolifération

des kératinocytes, diminue le taux des acides gras libres dans les sécrétions sébacées et possède une activité anti-inflammatoire.

[0058] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les actifs utilisés sont l'acide salicylique et ses sels, l'acide n-octanoyl-5 salicylique, le peroxyde de benzoyle, le triclosan, le phénoxyéthanol, l'octoxyglycérine, l'octanoylglycine, l'acide 10-hydroxy-2-décanoïque, le caprylylglycol, l'acide azélaïque, le rétinol, et les vitamines B et notamment la niacinamide. Ces actifs peuvent être utilisés seuls ou en association.

[0059] La quantité d'actif(s) dans la composition selon l'invention dépend de l'actif ou des actifs utilisés et elle peut varier dans une large mesure. Elle peut aller par exemple de 0,05 à 20 % en poids et de préférence de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0060] La composition peut contenir en outre un ou plusieurs agents anti-inflammatoires et/ou anti-irritants tels que les acides ursolique et oléanolique et leurs sels (commercialisés par la société Boehringer sous la dénomination « Ursolic oleanic acid »), l'extrait de racine de paeonia suffruticosa (commercialisé par Ichimaru Pharcos sous la dénomination « Botampi extract powder »), l'huile de calophyllum, l'acide 18 bêta glycyrrhétinique et son sel de zinc, l'huile de tamanu, le laminaria saccharina extract (commercialisé par Secma sous la dénomination « phlorogène »). Ces actifs peuvent être présents en une quantité allant de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0061] Le milieu aqueux des crèmes moussantes de l'invention peut contenir, outre l'eau, un ou plusieurs solvants choisis parmi les alcools inférieurs comportant de 1 à 6 atomes de carbone, tels que l'éthanol ; les polyols tels que la glycérine ; les glycols comme le butylène glycol, l'isoprène glycol, le propylène glycol, les polyéthylène glycols tels que le PEG-8 ; le sorbitol ; les sucres tels que le glucose, le fructose, le maltose, le lactose, le sucrose ; et leurs mélanges. La quantité de solvant (s) dans la composition de l'invention peut aller de 0,5 à 30 % en poids et de préférence de 5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0062] Pour obtenir des compositions plus ou moins fluides, on peut incorporer dans les compositions de l'invention un ou plusieurs agents épaississants, notamment des polymères, dans des concentrations préférentielles allant de 0,05 à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0063] On peut citer comme exemples d'épaississants :

- les biopolymères polysaccharidiques comme la gomme de xanthane, la gomme de guar, les alginate, les celluloses modifiées ;
- les polymères synthétiques tels que les polyacryliques comme le CARBOPOL 980 commercialisé par la société GOODRICH, les copolymères acrylate/acrylonitrile tels que le HYPAN SS201 commercia-

- lisé par la société KINGSTON ;
- les épaississants inorganiques tels que les smectites, les hectorites modifiées ou non telles que les produits BENTONE commercialisés par la société RHEOX, les produits LAPONITE commercialisés par la société SOUTHERN CLAY PRODUCTS, le produit VEEGUM HS commercialisé par la société R.T. VANDERBILT ;
- leurs mélanges.

[0064] Les compositions selon l'invention constituent des crèmes plus ou moins fluides, dont les modules  $IG^*$  ont, à la température de 25°C, des valeurs allant de  $10^2$  à  $10^5$  Pa et dont les angles de perte  $\delta$  allant de 10 à 45° pour des fréquences allant de  $10^{-2}$  à 10 Hz.

[0065]  $IG^*$  et  $\delta$  sont les paramètres viscoélastiques utilisés pour mesurer les propriétés physiques des fluides viscoélastiques comme expliqué dans « An introduction to rheology » de H.A. BARNES, J.F. HUTTON, K. WALTERS, pages 46 à 54, (Ed. Elsevier - 1989).

[0066]  $IG^*$  est le module du module complexe  $G^*$  (complex modulus) et  $\delta$  est l'angle de perte (loss angle).  $G'$  et  $G''$  sont les composantes de  $G^*$  :  $G^* = G' + iG''$ .  $G'$  et  $G''$  sont respectivement le module de conservation (storage modulus) et le module de perte (loss modulus) et  $i$  est égal à  $(-1)^{1/2}$ . Les composantes  $G'$  et  $G''$  du module complexe sont obtenues à partir de la relation entre la contrainte sinusoïdale (oscillatory stress) et la déformation sinusoïdale (oscillatory strain).

[0067] Les mesures rhéologiques de  $IG^*$  et  $\delta$  sont effectuées généralement en utilisant un Rhéomètre Haake RS150, à la température de 25°C, avec des corps de mesure de géométrie cône - plan, le diamètre du cône et la dimension du plan étant de 60 mm et l'angle du cône de 2° et l'entrefer entre le cône et le plan étant de 0,1 mm.

[0068] Pour faire des mesures dynamiques de viscoélasticité (oscillatory measurements), on détermine d'abord le domaine viscoélastique linéaire, en soumettant l'échantillon à des contraintes sinusoïdales d'amplitudes croissantes et de fréquence constante. Les modules sont reportés en fonction de l'amplitude de la contrainte (amplitude of stress) ou de l'amplitude de la déformation (strain) afin de déterminer les limites du domaine viscoélastique linéaire. Après avoir identifié le domaine viscoélastique linéaire, des mesures dynamiques sont réalisées dans la zone viscoélastique linéaire, pour une valeur de déformation constante située dans le domaine viscoélastique linéaire et à fréquence variable. Le rhéomètre Haake RS150 peut couvrir une gamme de fréquences variant de 0,01 to 10 Hz (soit 0,063 to 62,8 rad/sec).

[0069] A partir des valeurs des amplitudes de la contrainte  $\tau_0$ , de la déformation  $\gamma_0$ , ainsi qu'à partir du déphasage  $\delta$ , on établit les relations suivantes :

$$IG^*I = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$$

$$G' = IG^*I \cos \delta$$

$$G'' = IG^*I \sin \delta$$

$$G^* = G' + iG''$$

[0070] Les compositions de l'invention peuvent contenir aussi des adjuvants habituellement utilisés dans le domaine des nettoyeurs moussants comme les polymères cationiques du type polyquaternium, qui apportent douceur et onctuosité à la crème moussante. Ces polymères cationiques peuvent être choisis de préférence parmi les polymères suivants :

- Polyquaternium 5 tel que le produit MERQUAT 5 commercialisé par la société CALGON ;
- Polyquaternium 6 tel que le produit SALCARE SC 30 commercialisé par la société CIBA, et le produit MERQUAT 100 commercialisé par la société CALGON ;
- Polyquaternium 7 tel que les produits MERQUAT S, MERQUAT 2200 et MERQUAT 550 commercialisés par la société CALGON, et le produit SALCARE SC 10 commercialisé par la société CIBA ;
- Polyquaternium 10 tel que le produit Polymer JR400 commercialisé par la société AMERCHOL ;
- Polyquaternium 11 tel que les produits GAFQUAT 755, GAFQUAT 755N et GAFQUAT 734 commercialisés par la société ISP ;
- Polyquaternium 15 tel que le produit ROHAGIT KF 720 F commercialisé par la société ROHM ;
- Polyquaternium 16 tel que les produits LUVIQUAT FC905, LUVIQUAT FC370, LUVIQUAT HM552 et LUVIQUAT FC550 commercialisés par la société BASF ;
- Polyquaternium 22 tel que le produit MERQUAT 280 commercialisé par la société CALGON ;
- Polyquaternium 28 tel que le produit STYLEZE CC10 commercialisé par la société ISP ;
- Polyquaternium 39 tel que le produit MERQUAT PLUS 3330 commercialisé par la société CALGON ;
- Polyquaternium 44 tel que le produit LUVIQUAT CARE commercialisé par la société BASF ;
- Polyquaternium 46 tel que le produit LUVIQUAT HOLD commercialisé par la société BASF ;
- Polyquaternium 47 tel que le produit MERQUAT 2001 commercialisé par la société CALGON.

[0071] On peut aussi utiliser comme polymère cationique les guars cationiques telles que le produit JA-



GUAR commercialisé par la société RHODIA.

[0072] En outre, les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique, choisis parmi les huiles, les actifs, les parfums, les conservateurs, les séquestrants (EDTA), les pigments, les nacres, les charges minérales ou organiques telles que le talc, le kaolin, les poudres de silice ou de polyéthylène, les colorants solubles, les filtres solaires. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Ces adjuvants ainsi que leurs concentrations doivent être tels qu'ils ne modifient pas la propriété recherchée pour la composition de l'invention.

[0073] Comme exemple d'huile, on peut citer les huiles d'origine végétale (jojoba, avocat, sésame, tournesol, maïs, soja, carthame, pépins de raisin), les huiles minérales (vaseline, isoparaffines éventuellement hydrogénées), les huiles de synthèse (myristate d'isopropyle, octanoate de cétéaryle, polyisobutylène, palmitate d'éthylhexyle, alkyl benzoates), les huiles de silicone volatiles ou non volatiles telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) et les cyclodiméthylsiloxanes ou cyclo-méthicones, et les huiles fluorées ou fluorosiliconées, ainsi que les mélanges de ces huiles. La quantité d'huiles ne doit pas modifier la propriété recherchée pour la composition de l'invention : elle est d'au maximum 15 % en poids et mieux d'au maximum 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, et elle va de préférence de 0,1 à 5 % en poids et mieux de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0074] Comme actifs, on peut citer par exemple les hydratants et, par exemple les hydrolysats de protéines et les polyols tels que la glycérine, les glycols comme les polyéthylène glycols, et les dérivés de sucre ; les extraits naturels ; les oligomères procyanidoliques ; les vitamines ; l'urée ; la caféine ; les dépigmentants tels que l'acide kojique et l'acide caféique ; les alpha-hydroxyacides tels que l'acide lactique et l'acide glycolique ; les rétinoïdes ; les filtres solaires ; les extraits d'algues, de champignons, de végétaux, de levures, de bactéries ; les protéines hydrolysées, partiellement hydrolysées ou non hydrolysées, les enzymes, le coenzyme Q10 ou ubiquinone, les hormones, les vitamines et leurs dérivés, les flavonoides et isoflavones, et leurs mélanges.

[0075] Les compositions selon l'invention peuvent constituer notamment des crèmes moussantes pour application topique, utilisées en particulier dans les domaines cosmétique ou dermatologique, comme produits de nettoyage ou de démaquillage de la peau (corps ou visage y compris yeux), du cuir chevelu et/ou des cheveux. Une composition à usage topique contient un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau, les muqueuses, le cuir chevelu, les yeux et/ou les cheveux. Elle peut constituer plus particulièrement une composition de nettoyage des peaux

grasses et/ou à tendance acnéique. Elle peut aussi être utilisée pour le nettoyage des peaux acnéiques avant un éventuel traitement ultérieur.

[0076] Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation cosmétique de la composition telle que définie ci-dessus, comme produits de nettoyage et/ou de démaquillage des peaux grasses et/ou à tendance acnéique.

[0077] L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie ci-dessus, pour la préparation d'une composition destinée au nettoyage des peaux acnéiques.

[0078] L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de nettoyage des peaux grasses et/ou à tendance acnéique, caractérisé par le fait qu'on applique la composition de l'invention, sur la peau, en présence d'eau, qu'on masse pour former une mousse et qu'on élimine la mousse formée par rinçage à l'eau.

[0079] Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif. Les quantités indiquées sont en % en poids sauf mention contraire.

#### Exemple selon l'invention : crème moussante de nettoyage des peaux grasses

##### [0080]

- Conservateur 0,4 %
- Tétrasydium EDTA 0,2 %
- Hydroxyde de potassium 7 %
- glycérine 7 %
- PEG-8 7 %
- Acide laurique 3 %
- Acide myristique 20 %
- Acide palmitique 3 %
- Acide stéarique 3 %
- Stéarate de glycéryle (nom CTFA : Glycéryl stéarate SE) 5 %
- cocoyl-glucoside (à 50 % en matière active) 2 %  
(soit 1 % de matière active)
- Acide n-octanoyl-5-salicylique (Mexoryl SAB commercialisé par la société CHIMEX) 0,3 %
- Eau qsp 100 %

[0081] Mode opératoire : La phase aqueuse constituée des ingrédients hydrosolubles (eau, conservateurs, EDTA, glycérine, PEG-8) est portée à 80°C. La phase grasse constituée des acides gras, du glycéryl stéarate et de l'acide n-octanoyl-5 salicylique est chauffée à 80°C et ajoutée sous agitation à la phase aqueuse. Le cocoyl glucoside est ensuite additionné puis la potasse solubilisée dans une partie de l'eau. L'agitation est maintenue 10 minutes à 80°C, puis l'ensemble est refroidi sous agitation.

[0082] La composition moussante obtenue est onctueuse et douce.

[0083] Les tensioactifs hydrosolubles constitués des

sels de potassium des acides laurique et myristique, et du cocoyl-glucoside représentent 29,5 % de la composition, tandis que les tensioactifs insolubles dans l'eau, constitués des sels de potassium des acides palmitique et stéarique et du glyceryl stéarate représentent 12,5 % de la composition. La composition contient ainsi au total 42 % de tensioactifs dont 36 % de savons (KOH + acides laurique, myristique, palmitique et stéarique). Les savons hydrosolubles représentent 28,5 % du poids de la composition.

[0084] La composition obtenue a l'aspect d'une crème blanche à température ambiante ; elle se transforme en gel translucide extrêmement visqueux entre 35 et 40°C ; ce gel existe jusqu'à 75-80°C, température à laquelle la composition se fluidifie. Revenu à température ambiante de 25°C, ce gel a de nouveau l'aspect d'une crème homogène.

[0085] La stabilité de cette crème est parfaite à 4°C, à la température ambiante et à 45°C pendant au moins deux mois.

[0086] Pour cette crème, les valeurs de  $IG^*$  sont de 2900 Pa à 0,01 Hz et de 25000 Pa à 1 Hz, et les valeurs de  $\delta$  sont de 45° à 0,01 Hz et de 40° à 1 Hz.

#### Caractérisation :

##### [0087]

- A 25°C, la crème est constituée d'une phase micellaire qui a pu être isolée par centrifugation (pendant une heure à 64 000 g, soit à 30 000 tours/minute, avec une centrifugeuse 3K30 Sigma équipée d'un rotor 1210) et d'une phase cristalline. La phase micellaire est transparente, fluide et non biréfringente en lumière polarisée, en diffraction des rayons-X. Cette phase conduit à une raie large aux petits angles centrée autour d'une distance  $d = 49,8$  Å et à une bande aux grands angles centrée autour d'une distance  $d = 4,64$  Å.

Sur la base des mesures réalisées sur la crème complète, la phase cristalline présente une température de fusion :  $T_m = 42^\circ\text{C}$  en DSC et est caractérisée en diffraction des rayons-X par 3 raies fines aux petits angles correspondant à des distances  $d = 42,7$ ; 21,4 et 14,2 Å et 7 raies fines aux grands angles correspondant à  $d = 4,37$ ; 4,27; 4,19; 3,92; 3,68; 3,35 et 3,07 Å.

- A 35°C, la crème est homogène à l'échelle macroscopique et constituée du mélange d'une phase hexagonale caractérisée en diffraction des rayons-X par 2 raies fines aux petits angles correspondant à des distances  $d = 48,7$  et 24,3 Å et une phase cristalline caractérisée par 3 raies fines aux petits angles correspondant à  $d = 42,0$ ; 21,0 et 14,0 Å et 3 raies fines aux grands angles correspondant à  $d = 4,29$ ; 3,92 et 3,09 Å.

- A 45°C, la crème est homogène à l'échelle macroscopique et constituée d'un mélange contenant une phase hexagonale caractérisée en diffraction des rayons-X par 2 raies fines aux petits angles correspondant à des distances  $d = 49,6$  et 28,7 Å et une phase lamellaire fluide caractérisée par 1 raie fine aux petits angles correspondant à  $d = 45,0$  Å. Aux grands angles on observe une bande centrée autour de 4,60 Å en accord avec la présence de phases para-cristallines.

- A 55°C, la crème est homogène à l'échelle macroscopique et constituée d'un mélange contenant une phase hexagonale caractérisée en diffraction des rayons-X par 2 raies fines aux petits angles correspondant à des distances  $d = 47,7$  et 27,5 Å et d'une phase lamellaire fluide caractérisée par 1 raie faible fine aux petits angles correspondant à  $d = 36,5$  Å. Aux grands angles on observe une bande centrée autour de 4,70 Å en accord avec la présence de phases paracristallines.

#### Exemple comparatif :

##### [0088]

- Conservateur 0,4 %
- Tétrasydium EDTA 0,2 %
- Hydroxyde de potassium 4 %
- Glycérine 7 %
- PEG-8 7 %
- Acide laurique 3 %
- Acide myristique 3 %
- Acide palmitique 8,7 %
- Acide stéarique 8,7 %
- Stéarate de glycéryle (nim CTFA : Glyceryl stéarate SE) 0,75 %
- Lauroyl sarcosinate de sodium (à 30 % en matière active) 21,8 %  
(soit environ 7 % de matière active)
- Acide n-octanoyl-5-salicylique (Mexoryl SAB commercialisé par la société CHIMEX) 0,3 %
- Eau qsp 100 %

##### [0089] Le mode opératoire est le même que dans l'exemple 1.

[0090] Les tensioactifs hydrosolubles constitués des sels de potassium des acides laurique et myristique, et du lauroyl sarcosinate de sodium représentent 14 % de la composition, tandis que les tensioactifs insolubles dans l'eau, constitués des sels de potassium des acides palmitique et stéarique et du glyceryl stéarate représentent 21,15 % de la composition. La composition contient donc 35,15 % de tensioactifs dont 27,4 % de savons (KOH + acides laurique, myristique, palmitique et stéarique). Les savons hydrosolubles représentent 7 % en poids de la composition.

[0091] La composition obtenue a l'aspect d'une crème

me blanche à température ambiante. Cette composition est bien stable à 4°C, mais elle est instable à 45°C où elle se sépare en deux phases. Revenue à la température ambiante, elle est hétérogène.

- A 25°C, la crème est constituée d'une phase micellaire qui a pu être isolée par centrifugation (pendant une heure à 64 000 g, soit à 30 000 tours/minute avec une centrifugeuse 3K30 Sigma équipée d'un rotor 1210) et d'une phase cristalline.

La phase micellaire est transparente, fluide et non biréfringente en lumière polarisée. En diffraction des rayons-X cette phase conduit à une raie large aux petits angles centrée autour d'une distance  $d = 50,0$  Å et à une bande aux grands angles centrée autour d'une distance  $d = 4,53$  Å.

Sur la base des mesures réalisées sur la crème complète, la phase cristalline présente une température de fusion :  $T_m = 45^\circ\text{C}$  en DSC et est caractérisée en diffraction des rayons-X par 5 raies fines aux petits angles correspondant à des distances  $d = 49,0; 24,1; 16,0; 12,2$  et  $9,64$  Å et 6 raies fines aux grands angles correspondant à  $d = 4,37; 4,28; 4,20; 3,94; 3,66$  et  $3,08$  Å.

- A 50°C, il se produit une démixtion macroscopique de la crème en deux phases : Une phase supérieure de type lamellaire fluide qui présente en lumière polarisée une texture caractéristique de type : « Croix de Malte » et conduit en diffraction des rayons-X à une raie fine aux petits angles correspondant à  $43,3$  Å et à une bande aux grands angles centrée autour de  $4,78$  Å.

Une phase inférieure de type solution micellaire, qui est fluide, transparente et non biréfringente en lumière polarisée et caractérisée en diffraction des rayons-X par une raie diffuse aux petits angles correspondant à  $d = 58,0$  Å et une bande aux grands angles centrée autour de  $4,80$  Å.

La différence essentielle entre la composition de l'exemple selon l'invention et la composition de l'exemple comparatif porte sur l'aspect macroscopique au-delà de 45°C : la composition selon l'invention donne un système homogène alors que la composition de l'exemple comparatif aboutit à une démixtion.

Pour la composition selon l'invention de l'exemple 1, le système est constitué au-delà de 45°C, d'une phase lamellaire en mélange avec une phase hexagonale directe dont la forte viscosité permet d'éviter la démixtion macroscopique.

Pour la composition de l'exemple comparatif, le système est constitué au-delà de 45°C, d'une phase lamellaire en mélange avec une phase micellaire dont la faible viscosité ne permet pas d'éviter la démixtion macroscopique, aboutissant à une composition hétérogène après retour à la température ambiante.

## Exemple 2 : crème moussante de nettoyage des peaux grasses

### [0092]

5

- Conservateur 0,4 %
- Tétrasydium EDTA 0,2 %
- Hydroxyde de potassium 7 %
- glycérine 7 %
- PEG-8 7 %
- Acide laurique 3 %
- Acide myristique 20 %
- Acide palmitique 3 %
- Acide stéarique 3 %
- Stéarate de glycéryle (nom CTFA : glycéryl stéarate SE) 5 %
- cocoyl-glucoside (à 50 % en matière active) 2 %  
(soit 1 % de matière active)
- Acide azélaïque (EMEROX 1144 AZELAIC ACID commercialisé par la société COGNIS) 5 %
- Eau qsp 100 %

10

15

20

25

30

35

**[0093] Mode opératoire :** La phase aqueuse constituée des ingrédients hydrosolubles (eau, conservateurs, EDTA, glycérine, PEG-8, acide azélaïque) est portée à 80°C. La phase grasse constituée des acides gras et du glycéryl stéarate est chauffée et ajoutée sous agitation à la phase aqueuse. Le cocoyl glucoside est ensuite additionné puis l'hydroxyde de potassium solubilisé dans une partie de l'eau. L'agitation est maintenue 10 minutes à 80°C, puis l'ensemble est refroidi sous agitation.

**[0094]** On obtient les mêmes caractéristiques que pour l'exemple 1.

### Revendications

40

45

50

55

1. Composition moussante constituant une crème pour application topique, comprenant dans un milieu aqueux, (1) un système tensioactif tel qu'au moins une phase paracristalline de type hexagonale directe et/ou cubique apparaisse quand la température augmente au-delà de 30°C et que cette phase paracristalline reste présente jusqu'à au moins 45°C, (2) un actif choisi parmi les actifs anti-séborrhéiques et les antimicrobiens.
2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la phase paracristalline comprend au moins une phase hexagonale directe.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** a un module  $IG^*$  allant, à la température de 25°C, de  $10^2$  à  $10^5$  Pa et un angle de perte  $\delta$  allant de 10 à 45° pour des fréquences allant de  $10^{-2}$  à 10 Hz.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend au moins un tensioactif hydrosoluble et au moins un tensioactif insoluble dans l'eau. 5
5. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend au moins un tensioactif anionique hydrosoluble. 10
6. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le tensioactif anionique hydrosoluble est choisi parmi les acides carboxyliques et leurs sels, les acides carboxyliques éthoxylés et leurs sels, les sarcosinates et acylsarcosinates et leurs sels, les taurates et méthyltaurates et leurs sels, les iséthionates et acyl iséthionates et leurs sels, les sulfosuccinates et leurs sels, les alkylsulfates et alkyléthersulfates et leurs sels, les monoalkyl- et dialkylesters d'acide phosphorique et leurs sels, les alkane sulfonates et leurs sels, les sels biliaires, les lipoaminoacides et leurs sels, les tensioactifs géminés et leurs mélanges. 15
7. Composition selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** le tensioactif hydrosoluble est un tensioactif amphotère ou zwitterionique choisi parmi les bétaines, les sulfobétaines, les alkylamphoacétates et leurs mélanges. 20
8. Composition selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** le tensioactif hydrosoluble est un tensioactif non ionique choisi parmi les éthers de polyols, les éthers et esters de polyglycérol, les alcools gras polyoxyéthylénés, les alkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> polyglucosides, les alkyl glucopyranosides et alkylthioglucopyranosides, les alkyl maltosides, les alcoyl N méthylglucamide, les esters de sorbitan polyoxyéthylénés, les esters d'aminoalcools et leurs mélanges. 25
9. Composition selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** le tensioactif insoluble dans l'eau est choisi parmi les acides carboxyliques et leurs sels ; les esters de glycérile et d'acides gras ; les alkyl-C<sub>15</sub>-C<sub>30</sub> polyglucosides ; les dérivés de stérols et de phytostérols éventuellement oxyéthylénés ; les sels alcalins du cholestérol sulfate ; les sels alcalins du cholestérol phosphate ; les alcools gras polyoxyéthylénés ; les dialkylphosphates ; les lécithines ; les sphingomyélines ; les céramides et leurs mélanges. 30
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif est présent en une quantité, en matière active, allant de 20 à 65 % en poids par rapport au poids total de la composition. 35
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend de 10 à 50 % en poids de tensioactif(s) hydrosoluble(s) par rapport au poids total de la composition. 40
12. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend au moins 15 % en poids de tensioactif(s) hydrosoluble(s) par rapport au poids total de la composition. 45
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend au moins 10 % en poids de savon(s) hydrosoluble(s) par rapport au poids total de la composition. 50
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend de 5 à 50 % en poids de tensioactif(s) insoluble(s) dans l'eau par rapport au poids total de la composition. 55
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend une quantité totale de savons d'au moins 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'actif est choisi parmi les oestrogènes, la cyprotérone et son acétate, les rétinoïdes et arorétinoïdes, le rétinol et ses dérivés, le soufre et les dérivés soufrés, le peroxyde de benzoyle, les dérivés de zinc, le chlorure d'aluminium, le disulfure de sélénium, les vitamines B, les dérivés de β-lactam, les dérivés de quinolone, la ciprofloxacine, la norfloxacine, la tétracycline et ses sels, l'érythromycine et ses sels, l'amikacine et ses sels, le triclosan, le tricarban, le phénoxyéthanol, le phénoxypropanol, le phénoxyisopropanol, la doxycycline et ses sels, la capréomycine et ses sels, la chlorexidine et ses sels, la chlorotétracycline et ses sels, l'oxytétracycline et ses sels, la clindamycine et ses sels, l'éthambutol et ses sels, l'hexamidine et ses sels, le métronidazole et ses sels, la pentamidine et ses sels, la gentamicine et ses sels, la kanamycine et ses sels, la linéomycine et ses sels, la méthacycline et ses sels, la méthénamine et ses sels, la minocycline et ses sels, la néomycine et ses sels, la netilmicine et ses sels, la paromomycine et ses sels, la streptomycine et ses sels, la tobramycine et ses sels, le miconazole et ses sels, l'amanfadine et ses sels, l'octopirox, le parachlorometaxylénol, la nystatine, le tolnaftate, la zinc pyrithione, le clotrimazole, l'acide salicylique, l'acide n-octanoyl-5 salicylique, l'acide

3-hydroxybenzoïque, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide acétylsalicylique, l'acide 2-hydroxybutanoïque, l'acide 2-hydroxypentanoïque, l'acide 2-hydroxyhexanoïque, l'acide phytique, l'acide N-acetyl-L-cysteine, l'acide lipoi- 5  
que, l'acide azélaïque, l'acide arachidonique, l'ibuprofène, le naproxène, l'hydrocortisone, l'acetaminophène, le résorcinol, le chlorhydrate de lidocaïne, le sulfate de néocycine, l'octoxyglycérine, l'octa- 10  
noylglycine, le caprylylglycol, l'acide 10-hydroxy-2-décanoïque, et leurs mélanges.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la quantité d'actif(s) va de 0,05 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition. 15
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en outre au moins un ou plusieurs agents anti-inflammatoires et/ou anti-irritants. 20
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un solvant choisi parmi les alcools inférieurs ; les polyols ; les sucres et leurs mélanges. 25
20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un agent épaississant. 30
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** constitue une composition de nettoyage des peaux grasses et/ou à tendance acnéique. 35
22. Utilisation cosmétique d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, comme produit de nettoyage et/ou produit de démaquillage des peaux grasses et/ou à tendance acnéique. 40
23. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, pour la préparation d'une composition destinée au nettoyage des peaux acnéiques. 45
24. Procédé cosmétique de nettoyage des peaux grasses et/ou à tendance acnéique, **caractérisé en ce qu'on** applique la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, sur la peau, en présence d'eau, qu'on masse pour former une mousse et qu'on élimine la mousse formée par rinçage à l'eau. 50

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 166 747 A2**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
02.01.2002 Bulletin 2002/01

(51) Int Cl.7: **A61K 7/02, A61K 7/50,**  
**C11D 17/00**

(21) Numéro de dépôt: 01401390.8

(22) Date de dépôt: 28.05.2001

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: 23.06.2000 FR 0008085

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Guillou, Véronique**  
**92160 Antony (FR)**  
• **Morancals, Jean-Luc**  
**77330 Ozoir la Ferrière (FR)**

(74) Mandataire: **Rasson, Catherine**  
**L'OREAL-DPI 6 rue Bertrand Sincholle**  
**92585 Clichy Cedex (FR)**

(54) **Crème cosmétique moussante**

(57) La présente demande concerne une composition moussante pour application topique, contenant un système tensioactif tel qu'au moins une phase paracristalline hexagonale directe ou cubique apparaisse quand la température augmente au-delà de 30°C et que cette phase paracristalline reste présente jusqu'à au moins 45°C.

Le système tensioactif permettant d'obtenir l'apparition d'une telle phase paracristalline comprend de pré-

férence au moins un tensioactif hydrosoluble et au moins un tensioactif insoluble dans l'eau. Il comporte de préférence au moins un savon hydrosoluble.

Ces compositions se présentent sous forme de crèmes et elles présentent une bonne stabilité physique à température ambiante et même jusqu'à au moins 45°C. Elles peuvent être utilisées notamment dans les domaines cosmétique ou dermatologique, comme produits de nettoyage ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux.

**EP 1 166 747 A2**

## Description

[0001] La présente invention a trait à une composition moussante rinçable constituant une crème pour application topique, contenant un système tensioactif particulier et présentant une bonne stabilité physique jusqu'à au moins 45°C, ainsi qu'à son utilisation dans les domaines cosmétique ou dermatologique, notamment comme produits de nettoyage ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux.

[0002] Le nettoyage de la peau est très important pour le soin du visage. Il doit être le plus performant possible car les résidus gras tels que l'excès de sébum, les restes des produits cosmétiques utilisés quotidiennement et les produits de maquillage notamment les produits « waterproof » résistants à l'eau, s'accumulent dans les replis cutanés et peuvent obstruer les pores de la peau et entraîner l'apparition de boutons.

[0003] On connaît plusieurs grands types de produits de nettoyage de la peau : les lotions et gels aqueux détergents moussants, les huiles et gels anhydres nettoyants rinçables et les crèmes moussantes.

[0004] Les huiles et gels anhydres rinçables ont une action nettoyante grâce aux huiles contenues dans ces formulations. Ces huiles permettent la solubilisation des résidus gras et la dispersion des pigments de maquillage. Ces produits sont efficaces et bien tolérés. Ils présentent l'inconvénient d'être lourds, de ne pas mousser et de ne pas conférer de sensation de fraîcheur à l'application, ce qui est pénalisant d'un point de vue cosmétique.

[0005] Par ailleurs, les lotions et gels aqueux détergents moussants ont une action nettoyante grâce aux tensioactifs qui mettent en suspension les résidus gras et les pigments des produits de maquillage. Ils sont efficaces et agréables à utiliser du fait qu'ils moussent et qu'ils sont facilement éliminés. Toutefois, les lotions sont généralement assez fluides, ce qui rend leur manipulation parfois délicate, et il est difficile d'épaissir les gels tout en gardant de bonnes propriétés moussantes.

[0006] Pour obtenir de bonnes performances moussantes tout en ayant une composition épaisse, on a cherché à préparer des crèmes moussantes. Toutefois, les crèmes moussantes présentent l'inconvénient d'être souvent instables à chaud.

[0007] On entend ici par « crèmes moussantes » des compositions opaques, visqueuses, souvent commercialisées en tube et constituées généralement d'un milieu aqueux contenant un mélange de tensioactifs tels que les sels d'acides gras (savons) ou les tensioactifs synthétiques anioniques, non ioniques, amphotères, et d'autres additifs tels que par exemple des polymères, des polyols, des charges.

[0008] Ces crèmes destinées en particulier au nettoyage de la peau développent de la mousse quand elles sont mélangées avec de l'eau. Elles peuvent être utilisées de deux façons :

- la première utilisation consiste à étaler la crème dans les mains, à l'appliquer sur le visage ou sur le corps puis à la masser en présence d'eau pour développer la mousse directement sur le visage ou le corps.
- l'autre utilisation possible de ce type de produit consiste à développer la mousse dans les paumes des mains avant d'être appliquée sur le visage ou le corps.

Dans les deux cas, la mousse est ensuite rincée.

[0009] La plupart des crèmes moussantes actuellement disponibles dans le commerce sont instables au-dessus de 40°C. Cela signifie que, si elles sont entreposées quelques jours à cette température, elles présentent une démixtion macroscopique, aboutissant à une séparation en au moins deux phases. Les crèmes ainsi demixées à une température nettement supérieure à la température ambiante se révèlent hétérogènes après retour à la température ambiante et donc inutilisables du fait de la dégradation de la texture et des propriétés moussantes. On entend ici par température ambiante une température tempérée, c'est-à-dire d'environ 20 à 25°C.

[0010] Or, il est indispensable que ce type de produit soit stable sur une large plage de températures. En effet, au cours de sa vie, le produit peut être exposé à des températures allant de -20°C à +45°C minimum selon les conditions de climat, de stockage et/ou de transport. Par exemple, il faut qu'une crème transportée dans une voiture qui risque de rester longtemps sous le soleil, c'est-à-dire à une température atteignant facilement 50°C conserve sa stabilité. Il faut aussi que ces crèmes moussantes puissent être utilisées dans les pays chauds sans que leur transport et leur conservation ne posent de problème.

[0011] Il est bien connu qu'il est possible d'empêcher cette séparation de phases d'une crème moussante en augmentant, par addition de polymères ou de charges, la consistance du produit soumis à des températures de +40° à +45°C. Toutefois, dans ce cas, le produit devient très rigide à température ambiante tempérée et ne correspond plus aux propriétés recherchées pour l'application sur la peau, et notamment il devient difficile de le mélanger à l'eau et de le faire mousser.

[0012] Il subsiste donc le besoin d'une crème moussante, stable jusqu'à au moins 45°C, dont l'aspect de crème soit maintenu à température ambiante même après passage à une température plus élevée et ayant de bonnes caractéristiques de moussage.

[0013] La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'on pouvait atteindre le but de l'invention et obtenir une composition moussante se présentant sous forme d'une crème et ayant une bonne stabilité, même à des températures de +40 - +45°C, en utilisant un système tensioactif tel qu'au moins une phase paracristalline de type hexagonale directe ou cubique apparaisse quand ladite composition est chauffée à une tempéra-

ture supérieure à 30°C et que cette phase paracristalline reste présente jusqu'à au moins 45°C.

[0014] Le fait qu'une phase paracristalline de type hexagonale directe ou cubique apparaisse quand ladite composition est chauffée à une température supérieure à 30°C et que cette phase paracristalline reste présente jusqu'à au moins 45°C signifie que cette phase est présente à une température comprise entre 30°C et au moins 45°C.

[0015] Pour obtenir la stabilité requise, on préfère que la phase paracristalline formée (ou cristal liquide) soit du type phase hexagonale directe. Il n'est pas nécessaire que cette phase paracristalline soit présente à température ambiante mais elle doit impérativement apparaître au delà d'une température comprise entre 30°C et 45°C.

[0016] Les crèmes moussantes, qui ne présentent pas une organisation de phases, telle que citée ci-dessus, ne sont généralement pas stables à 45°C. A cette température, elles subissent une démixtion macroscopique entre au moins deux phases et elles sont ensuite inappropriées à l'utilisation recherchée quand elles sont de nouveau à la température ambiante.

[0017] Ainsi, la présente demande a pour objet une composition moussante constituant une crème pour application topique, contenant dans un milieu aqueux, un système tensioactif tel qu'au moins une phase paracristalline de type hexagonale directe et/ou cubique apparaisse quand la température augmente au-delà de 30°C et que cette phase paracristalline reste présente jusqu'à au moins 45°C.

[0018] La composition obtenue constitue une crème opaque qui a de très bonnes propriétés cosmétiques (douceur, onctuosité), mousse bien et a une bonne stabilité pendant longtemps et à températures élevées.

[0019] La ou les phases paracristallines présentes au-delà de +30°C peuvent être de type hexagonale directe ou cubique, ou être un mélange de ces deux phases ou un mélange d'une de ces phases ou de ces deux phases avec une phase de type lamellaire. La ou les phase(s) paracristalline(s) comporte(nt) de préférence au moins une phase hexagonale directe.

[0020] On donne dans la présente demande aux termes de phase lamellaire, phase hexagonale directe et phase cubique, les sens que leur donne habituellement l'homme du métier.

[0021] Ainsi, on entend par phase lamellaire (phase D selon EK WALL, voir *Advances in Liquid Crystals*, vol. 1, page 1-143, Acad. Press, 1975, Ed. G.H. Brown), une phase cristal liquide à symétrie plane, comprenant plusieurs bicouches d'amphiphile disposées en parallèle et séparées par un milieu liquide qui est généralement de l'eau.

[0022] On entend par phase hexagonale directe (phase F selon EK WALL, voir *Advances in Liquid Crystals*, vol. 1, page 1-143, Acad. Press, 1975, Ed. G.H. Brown), une phase cristal liquide correspondant à un arrangement hexagonal de cylindres parallèles constitués d'un

amphiphile et séparés par un milieu liquide qui est généralement de l'eau. Dans une phase hexagonale directe, le milieu continu est aqueux.

[0023] On entend par phase cubique, une phase organisée d'une manière bi-polaire en domaines hydrophile et lipophile distincts, en contact étroit et formant un réseau tridimensionnel à symétrie cubique thermodynamiquement stable. Une telle organisation a été notamment décrite dans "La Recherche", Vol.23, pp. 306-315, Mars 1992 et dans "Lipid Technology", Vol.2, n°2, pp.42-45, Avril 1990. Selon l'arrangement des domaines hydrophile et lipophile, la phase cubique est dite de type normal ou inverse. Le terme de phase cubique utilisé selon la présente invention regroupe bien entendu les différents types de phases cubiques.

[0024] Une description plus précise de ces phases peut être trouvée dans la Revue Française des Corps Gras, n°2, Février 1969, p 87 à 111, (Lachamp et Vila, « Textures des phases paracristallines »).

[0025] Pour identifier les phases constitutives de la crème, on peut utiliser différentes techniques, et notamment (1) les mesures par diffraction des rayons-X aux petits angles et aux grands angles et (2) l'observation par microscopie optique en lumière polarisée.

#### Technique de diffraction des rayons-X

[0026] La technique de diffraction des rayons-X est connue comme étant l'une des plus pertinentes pour mettre en évidence les organisations de phases paracristallines, en particulier au sein d'un échantillon. Les mesures par diffraction des rayons X peuvent être effectuées à l'aide d'un générateur CGR Sigma 2060 équipé d'un tube Inel à anticathode Cu et d'une chambre à focalisation linéaire montée en transmission symétrique. Les échantillons sont introduits à température ambiante dans une cellule de mesure obturée par des fenêtres en Mylar ou en Capton et placée dans un porte-échantillon thermorégulé.

[0027] Les spectres de diffraction obtenus avec une longueur d'onde  $\lambda = 1,54$  Angströms (Raie K $\alpha$  du cuivre) sont enregistrés à l'aide d'un écran photostimulable au phosphore scanné par un module de balayage laser Molecular Dynamics Phosphorimager PSI. La distance détecteur / échantillon est réglée à 133 mm ce qui donne accès à des distances réticulaires comprises entre environ 3 et 110 Angströms. Les spectres sont enregistrés à différentes températures fixes.

[0028] Avec cette technique, les phases paracristallines sont caractérisées par la présence, aux petits angles de diffraction, d'une série de plusieurs raies fines dues à des réflexions de Bragg et correspondant à des distances :  $d_1, d_2, \dots, d_n$  avec des rapports de distance  $d_1/d_1, d_1/d_2, \dots, d_1/d_n$  qui sont caractéristiques de chaque type de phase, comme indiqué par exemple dans « La structure des colloïdes d'association, I. Les phases liquides cristallines des systèmes amphiphile-eau », V. Luzzati, H. Mustachi, A. Skoulios et F. Husson,



Acta Cryst. (1960), 13, 660-667 ou dans Biochimica et Biophysica Acta (1990), 1031, p. 1 à 69, de J.M. Seddon. Ainsi, pour une phase de structure lamellaire et en particulier pour la phase paracristalline de type lamellaire fluide généralement désignée par  $L\alpha$  et encore appelée phase lisse (« neat phase »), les rapports de distance sont égaux à : 1, 2, 3, 4, ..... Pour la phase paracristalline de type hexagonal directe généralement désignée par H1 ou E et encore appelée phase médian (« middle phase »), les rapports de distance sont égaux à : 1,  $\sqrt{3}$ , 2,  $\sqrt{7}$ , .... Aux grands angles de diffraction, les phases paracristallines présentent une bande centrée sur une distance de l'ordre de 4,5 Angströms tandis que les phases cristallines conduisent à des raies fines.

#### Observations par microscopie optique

[0029] Les observations par microscopie optique en lumière polarisée contribuent également à l'identification des phases paracristallines, en particulier lorsque le nombre de raies observées par diffraction des Rayons-X est insuffisant pour établir sans ambiguïté la nature des phases paracristallines en présence.

[0030] Les observations de microscopie optique en lumière polarisée sont effectuées par exemple à l'aide d'un microscope LABORLUX S (LEITZ) équipé d'un objectif de grossissement 10, d'un système de polariseurs croisés et d'une platine chauffante (METTLER FP80/FP82). L'échantillon est déposé entre lame et lamelle pour microscope, recouvert par une seconde lame et scellement de l'ensemble par l'intermédiaire d'un joint de Parafilm<sup>R</sup>. Les observations sont effectuées à diverses températures fixes ou en balayage de température à 2°C/min entre la température ambiante et environ 95°C.

[0031] Il est connu par exemple que les solutions micellaires isotropes sont non biréfringentes, que les phases paracristallines de type cubique sont également non biréfringentes et que les phases paracristallines de type lamellaire fluide, hexagonal directe ou inverse présentent en lumière polarisée diverses textures caractéristiques décrites par exemple dans « Textures des phases paracristallines rencontrées dans les diagrammes d'équilibre : agents de surface, lipides, eau », F. Lachamp et R.M. Vila, Revue Française des corps gras (1969), 2, 87-111 ou dans « the aqueous phase behavior of surfactants », Robert G. Laughlin Academic press, (1996)-p. 521-546.

#### Système tensioactif

[0032] Le système tensioactif utilisé dans la composition de l'invention et permettant d'obtenir l'apparition d'une phase paracristalline lors d'un chauffage à au moins 30°C, comprend de préférence au moins un tensioactif hydrosoluble et au moins un tensioactif insoluble dans l'eau.

[0033] On entend par « tensioactif hydrosoluble » un

tensioactif qui à une concentration de 20 g/l dans l'eau permutée à une température d'environ 25°C, donne une solution isotrope transparente.

[0034] On entend à l'inverse par « tensioactif insoluble dans l'eau » un tensioactif qui à une concentration de 20 g/l dans l'eau permutée à une température d'environ 25°C, donne une solution trouble indiquant la non solubilisation du tensioactif dans l'eau.

[0035] Le ou les tensioactifs insolubles dans l'eau forment une phase dispersée dans le milieu aqueux, cette phase dispersée comprenant tous les composés insolubles dans l'eau.

[0036] Le fait d'avoir des tensioactifs insolubles permet d'améliorer les qualités de la mousse obtenue et l'onctuosité de la composition.

#### Tensioactifs hydrosolubles

[0037] On peut utiliser tout tensioactif soluble dans l'eau. Il s'agit de préférence de tensioactifs moussants, c'est-à-dire aptes à mousser en présence d'eau. Ce sont principalement des dérivés anioniques, non ioniques ou amphotères possédant des chaînes grasses suffisamment courtes pour que ces produits soient bien solubles à température ambiante dans le milieu solvant aqueux de la composition. On peut utiliser un tensioactif hydrosoluble ou un mélange de tels tensioactifs.

[0038] Comme tensioactifs hydrosolubles, on peut citer par exemple :

##### 1. les tensioactifs anioniques

[0039] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le système tensioactif utilisé comprend de préférence au moins un tensioactif anionique hydrosoluble, et plus particulièrement au moins un acide carboxylique ou un sel d'acide carboxylique hydrosoluble, sel qui est obtenu à partir de l'acide et d'une base. Les acides carboxyliques pouvant être utilisés sont des acides gras, comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant de 6 à 16 atomes de carbone et de préférence 10 à 14 atomes de carbone. Les sels de tels acides gras constituent des savons. Le fait qu'un savon soit hydrosoluble ou non dépend à la fois de la longueur de la chaîne alkyle et du contre-ion constituant le sel. Comme sels, on peut utiliser par exemple les sels alcalins, les sels alcalino-terreux, les sels d'ammonium, les sels d'aminoalcools et les sels d'acides aminés, et notamment les sels de sodium, de potassium, de magnésium, de triéthanolamine, de N-méthylglucamine, de lysine et d'arginine. Les bases susceptibles d'être utilisées pour obtenir ces sels peuvent être par exemple les bases minérales comme les hydroxydes de métaux alcalins (hydroxyde de sodium et potasse), les hydroxydes de métaux alcalino-terreux (de magnésium) ou l'hydroxyde d'ammonium ou encore les bases organiques comme la triéthanolamine, la N-méthylglucamine, la lysine et l'arginine. L'acide carboxylique peut être en par-

ticulier l'acide laurique ou l'acide myristique.

[0040] Comme savon hydrosoluble, on peut citer par exemple les sels de potassium des acides gras en C10 à C14, et notamment le sel de potassium de l'acide laurique, le sel de potassium de l'acide myristique et leurs mélanges.

[0041] Le savon est généralement introduit dans la composition sous forme de la base d'une part et de l'acide gras d'autre part, la formation du sel se faisant in situ. Ainsi, quand le savon hydrosoluble est constitué du sel de potassium de l'acide laurique et/ou du sel de potassium de l'acide myristique, la composition peut contenir alors de l'acide laurique et/ou de l'acide myristique avec une quantité suffisante de potasse pour former les sels de potassium de l'acide laurique et/ou de l'acide myristique.

[0042] Comme autres tensioactifs anioniques pouvant être utilisés dans la composition de l'invention comme tensioactif hydrosoluble, on peut citer par exemple les acides carboxyliques éthoxylés et leurs sels ; les sarcosinates et acylsarcosinates et leurs sels tels que le lauroyl sarcosinate de sodium ; les taurates et méthyltaurates et leurs sels ; les iséthionates et acyl iséthionates, produits de réaction d'acides gras comportant de 10 à 22 atomes de carbone, avec l'acide iséthionique, et leurs sels tels que l'iséthionate de sodium et le cocoyl-iséthionate de sodium ; les sulfosuccinates et leurs sels ; les alkylsulfates et alkyléthersulfates et leurs sels, notamment le laurylsulfate de sodium ou de triéthanolamine, et le lauryléther sulfate de sodium ou de potassium ; les monoalkyl- et dialkylesters d'acide phosphorique et leurs sels, tels que par exemple le mono- et dilauryl phosphate de sodium, le mono- et dilauryl phosphate de potassium, le mono- et dilauryl phosphate de triéthanolamine, le mono- et dimyristyl phosphate de sodium, le mono- et dimyristyl phosphate de potassium, le mono- et dimyristyl phosphate de diéthanolamine, le mono- et dimyristyl phosphate de triéthanolamine ; les alkane sulfonates et leurs sels ; les sels biliaires tels que les cholates, déoxycholates, taurocholates, taurodéoxycholates ; les lipoaminoacides et leurs sels tels que les acylglutamates mono- et di-sodiques ; les tensioactifs géminés, bipolaires, tels que décrits dans Surfactant Science series, vol.74 édité par Krister Homberg.

## 2. Tensioactifs amphotères et zwitterioniques

[0043] Comme tensioactifs amphotères ou zwitterioniques susceptibles d'être utilisés comme tensioactifs hydrosolubles, on peut citer par exemple les bétaïnes tels que la diméthylbétaine, la coco-bétaine et la cocoamidopropylbétaine ; les sulfobétaïnes tels que la cocoamidopropylhydroxysultaine ; les alkylamphoacétates tels que cocoamphodiactate ; et leurs mélanges.

## 3. Tensioactifs non ioniques

[0044] Comme tensioactifs non ioniques susceptibles d'être utilisés comme tensioactifs hydrosolubles, on peut citer par exemple les éthers de polyols, comportant des chaînes grasses (8 à 30 atomes de carbone), tels que les éthers gras de sorbitol ou de glycéryle oxyéthylénés ; les éthers et esters de polyglycérol ; les alcools gras polyoxyéthylénés qui sont des éthers formés d'unités d'oxyde d'éthylène et d'au moins une chaîne d'alcool gras ayant de 10 à 22 atomes de carbone, dont la solubilité dépend du nombre d'oxyde d'éthylène et de la longueur de la chaîne grasse ; par exemple, pour une chaîne grasse comportant 12 atomes de carbone, le nombre d'oxyde d'éthylène doit être supérieur à 7, et à titre d'exemple d'alcools gras polyoxyéthylénés, on peut citer les éthers d'alcool laurylique comportant plus de 7 groupes oxyéthylénés ; les alkylpolyglucosides dont le groupe alkyle comporte de 1 à 14 atomes de carbone (alkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> polyglucosides), comme par exemple le décylglucoside, le laurylglucoside, le cocoylglucoside ; les alkyl glucopyranosides et alkylthioglucopyranosides ; les alkyl maltosides ; les alcoyl N-méthylglucamides ; les esters de sorbitan polyoxyéthylénés qui comportent généralement de 1 à 100 unités d'éthylène glycol et de préférence de 2 à 40 unités d'oxyde d'éthylène (OE) ; les esters d'aminoalcools ; et leurs mélanges.

[0045] Le système tensioactif utilisé dans la composition de l'invention comprend une teneur en tensioactif (s) hydrosoluble(s) pouvant aller par exemple de 10 à 50 % en poids (en matière active), de préférence de 15 à 35 % en poids par rapport au poids total de la composition. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le système tensioactif dans la composition de l'invention comprend au moins 10 % en poids, de préférence 15 % en poids et encore mieux au moins 20 % en poids de tensioactif(s) hydrosoluble(s) par rapport au poids total de la composition.

## Tensioactifs insolubles dans l'eau

[0046] Les tensioactifs insolubles dans l'eau apportent notamment la texture (consistance) de la composition finale. Par ailleurs, dans la plage de température comprise entre environ 25°C et 45°C, ces tensioactifs s'associent en partie avec les tensioactifs hydrosolubles pour contribuer à la formation de la phase paracristalline (de préférence hexagonale directe) qui est à l'origine de la stabilité du produit jusqu'à au moins 45°C.

[0047] Comme tensioactifs insolubles dans l'eau utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer notamment les acides carboxyliques et leurs sels insolubles dans l'eau, sels obtenus à partir de l'acide et d'une base, et donc les savons insolubles dans l'eau, c'est-à-dire les sels d'acides carboxyliques, comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant de 6 à 30 atomes de carbone et de préfé-

rence 12 à 22 atomes de carbone. Pour les dérivés comportant une seule chaîne grasse saturée, la chaîne comprend avantageusement de 12 à 32 atomes de carbone, de préférence de 14 à 22 atomes de carbone et mieux de 16 à 20 atomes de carbone. Pour les dérivés comportant une chaîne grasse monoinsaturée ou polyinsaturée ou ramifiée, la chaîne comprend avantageusement de 16 à 34 atomes de carbone et de préférence de 18 à 24 atomes de carbone.

[0048] Comme acide carboxylique, on peut citer notamment l'acide palmitique et l'acide stéarique.

[0049] Comme sels, on peut utiliser les sels alcalins, les sels alcalino-terreux, les sels d'ammonium, les sels d'ainoalcools et les sels d'ainoacides, et notamment les sels de sodium, de potassium, de magnésium, de triéthanolamine, de N-méthylglucamine, de lysine et d'arginine. Les bases susceptibles d'être utilisées pour obtenir ces sels peuvent être par exemple les bases minérales comme les hydroxydes de métaux alcalins (hydroxyde de sodium et potasse), les hydroxydes de métaux alcalino-terreux (de magnésium) ou l'hydroxyde d'ammonium ou encore les bases organiques comme la triéthanolamine, la N-méthylglucamine, la lysine et l'arginine.

[0050] On peut citer par exemple comme savon insoluble, le sel de sodium des acides gras en C12 à C22 et le sel de potassium des acides gras en C16 à C22, et notamment le sel de potassium de l'acide palmitique et le sel de potassium de l'acide stéarique.

[0051] Le savon est généralement introduit dans la composition sous forme de la base d'une part et de l'acide gras d'autre part, la formation du sel se faisant in situ. Ainsi, quand le savon insoluble est constitué du sel de potassium de l'acide palmitique et/ou du sel de potassium de l'acide stéarique, la composition peut contenir alors de l'acide palmitique et/ou de l'acide stéarique avec une quantité suffisante de potasse pour former les sels de potassium de l'acide palmitique et/ou de l'acide stéarique.

[0052] Comme autres tensioactifs pouvant être utilisés dans la composition de l'invention comme tensioactif insoluble, on peut citer par exemple les tensioactifs insolubles non ioniques ou anioniques, comme les esters de glycéryle et d'acides gras comportant de 14 à 30 atomes de carbone, tels que le stéarate de glycéryle ; les alkylpolyglucosides dont le groupe alkyle comporte de 15 à 30 atomes de carbone (alkyl-C<sub>15</sub>-C<sub>30</sub> polyglucosides), comme par exemple le cétoestéarylglucoside ; les dérivés de stérols et de phytostérols éventuellement oxyéthylénés ; les sels alcalins du cholestérol sulfate, et en particulier le sel de sodium ; les sels alcalins du cholestérol phosphate, et en particulier le sel de sodium ; les alcools gras polyoxyéthylénés comportant une chaîne oxyéthylénée ayant un petit nombre de groupes oxyéthylénés, et en particulier moins de 10 groupes oxyéthylénés ; les dialkylphosphates tels que les sels alcalins du dicétylphosphate, et en particulier les sels de sodium et de potassium ; les sels alcalins du

dimyristylphosphate, et en particulier les sels de sodium et de potassium ; les lécithines ; les sphingomyélines ; les céramides et leurs mélanges.

[0053] Le système tensioactif utilisé dans la composition de l'invention comprend de préférence une teneur en tensioactif(s) insoluble(s) dans l'eau allant de 5 à 50 % (en matière active), et de préférence de 5 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0054] Le système tensioactif (tensioactifs hydrosolubles et insolubles) est présent dans la composition de l'invention en une quantité, en matière active, pouvant aller par exemple de 20 à 65 % en poids, et va de préférence de 30 à 65 % en poids et mieux de 40 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition. De préférence, le système tensioactif comprend une quantité de savon(s) hydrosoluble(s) d'au moins 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, et une quantité totale de savons (hydrosolubles et insolubles) de préférence d'au moins 20 % en poids par rapport au poids total de la composition et allant de préférence de 30 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0055] Le milieu aqueux des crèmes moussantes de l'invention peut contenir, outre l'eau, un ou plusieurs solvants choisis parmi les alcools inférieurs comportant de 1 à 6 atomes de carbone, tels que l'éthanol ; les polyols tels que la glycérine ; les glycols comme le butylène glycol, l'isoprène glycol, le propylène glycol, les polyéthylène glycols tels que le PEG-8 ; le sorbitol ; les sucres tels que le glucose, le fructose, le maltose, le lactose, le sucrose ; et leurs mélanges. La quantité de solvant (s) dans la composition de l'invention peut aller de 0,5 à 30 % en poids et de préférence de 5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0056] Pour obtenir des compositions plus ou moins fluides, on peut incorporer dans les compositions de l'invention un ou plusieurs agents épaississants, notamment des polymères, dans des concentrations préférentielles allant de 0,05 à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0057] On peut citer comme exemples d'épaississants :

- les biopolymères polysaccharidiques comme la gomme de xanthane, la gomme de guar, les alginate, les celluloses modifiées ;
- les polymères synthétiques tels que les polyacryliques comme le CARBOPOL 980 commercialisé par la société GOODRICH, les copolymères acrylate/acrylonitrile tels que le HYPAN SS201 commercialisé par la société KINGSTON ;
- les épaississants inorganiques tels que les smectites, les hectorites modifiées ou non telles que les produits BENTONE commercialisés par la société RHEOX, les produits LAPONITE commercialisés par la société SOUTHERN CLAY PRODUCTS, le produit VEEGUM HS commercialisé par la société R.T. VANDERBILT ;

- leurs mélanges.

$$G^* = G' + iG''$$

[0058] Les compositions selon l'invention constituent des crèmes plus ou moins fluides, dont les modules  $|G^*|$  ont, à la température de 25°C, des valeurs allant de  $10^2$  à  $10^5$  Pa et dont les angles de perte  $\delta$  vont de  $10^\circ$  à  $45^\circ$  pour des fréquences allant de  $10^{-2}$  à 10 Hz.

[0059]  $|G^*|$  et  $\delta$  sont les paramètres viscoélastiques utilisés pour mesurer les propriétés physiques des fluides viscoélastiques comme expliqué dans « An introduction to rheology » de H.A. BARNES, J.F. HUTTON, K. WALTERS, pages 46 à 54, (Ed. Elsevier - 1989).

[0060]  $|G^*|$  est le module du module complexe  $G^*$  (complex modulus) et  $\delta$  est l'angle de perte (loss angle).  $G'$  et  $G''$  sont les composantes de  $G^*$  :  $G^* = G' + iG''$ .  $G'$  et  $G''$  sont respectivement le module de conservation (storage modulus) et le module de perte (loss modulus) et  $i$  est égal à  $(-1)^{1/2}$ . Les composantes  $G'$  et  $G''$  du module complexe sont obtenues à partir de la relation entre la contrainte sinusoïdale (oscillatory stress) et la déformation sinusoïdale (oscillatory strain).

[0061] Les mesures rhéologiques de  $|G^*|$  et  $\delta$  sont effectuées généralement en utilisant un Rhéomètre Haake RS150, à la température de 25°C, avec des corps de mesure de géométrie cône - plan, le diamètre du cône et la dimension du plan étant de 60 mm et l'angle du cône de  $2^\circ$  et l'entrefer entre le cône et le plan étant de 0,1 mm.

[0062] Pour faire des mesures dynamiques de viscoélasticité (oscillatory measurements), on détermine d'abord le domaine viscoélastique linéaire, en soumettant l'échantillon à des contraintes sinusoïdales d'amplitudes croissantes et de fréquence constante. Les modules sont reportés en fonction de l'amplitude de la contrainte (amplitude of stress) ou de l'amplitude de la déformation (strain) afin de déterminer les limites du domaine viscoélastique linéaire. Après avoir identifié le domaine viscoélastique linéaire, des mesures dynamiques sont réalisées dans la zone viscoélastique linéaire, pour une valeur de déformation constante située dans le domaine viscoélastique linéaire et à fréquence variable. Le rhéomètre Haake RS150 peut couvrir une gamme de fréquences variant de 0,01 to 10 Hz (soit 0,063 to 62,8 rad/sec).

[0063] A partir des valeurs des amplitudes de la contrainte  $\tau_0$ , de la déformation  $\gamma_0$ , ainsi qu'à partir du déphasage  $\delta$ , on établit les relations suivantes :

$$|G^*| = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$$

$$G' = |G^*| \cos \delta$$

$$G'' = |G^*| \sin \delta$$

[0064] Les compositions de l'invention peuvent contenir aussi des adjuvants habituellement utilisés dans le domaine des nettoyants moussants comme les polymères cationiques du type polyquaternium, qui apportent douceur et onctuosité à la crème moussante. Ces polymères cationiques peuvent être choisis de préférence parmi les polymères suivants :

- Polyquaternium 5 tel que le produit MERQUAT 5 commercialisé par la société CALGON ;
- Polyquaternium 6 tel que le produit SALCARE SC 30 commercialisé par la société CIBA, et le produit MERQUAT 100 commercialisé par la société CALGON ;
- Polyquaternium 7 tel que les produits MERQUAT S, MERQUAT 2200 et MERQUAT 550 commercialisés par la société CALGON, et le produit SALCARE SC 10 commercialisé par la société CIBA ;
- Polyquaternium 10 tel que le produit Polymer JR400 commercialisé par la société AMERCHOL ;
- Polyquaternium 11 tel que les produits GAFQUAT 755, GAFQUAT 755N et GAFQUAT 734 commercialisés par la société ISP ;
- Polyquaternium 15 tel que le produit ROHAGIT KF 720 F commercialisé par la société ROHM ;
- Polyquaternium 16 tel que les produits LUVIQUAT FC905, LUVIQUAT FC370, LUVIQUAT HM552 et LUVIQUAT FC550 commercialisés par la société BASF ;
- Polyquaternium 22 tel que le produit MERQUAT 280 commercialisé par la société CALGON ;
- Polyquaternium 28 tel que le produit STYLEZE CC10 commercialisé par la société ISP ;
- Polyquaternium 39 tel que le produit MERQUAT PLUS 3330 commercialisé par la société CALGON ;
- Polyquaternium 44 tel que le produit LUVIQUAT CARE commercialisé par la société BASF ;
- Polyquaternium 46 tel que le produit LUVIQUAT HOLD commercialisé par la société BASF ;
- Polyquaternium 47 tel que le produit MERQUAT 2001 commercialisé par la société CALGON.

[0065] On peut aussi utiliser comme polymère cationique les guar cationiques telles que le produit JAGUAR commercialisé par la société RHODIA.

[0066] En outre, les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique, choisis parmi les huiles, les actifs, les parfums, les conservateurs, les séquestrants (EDTA), les pigments, les nacrés, les charges minérales ou organiques telles que le talc, le kaolin, les poudres de silice ou de polyéthylène, les colorants solubles, les filtres solaires. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine

considéré, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Ces adjuvants ainsi que leurs concentrations doivent être tels qu'ils ne modifient pas la propriété recherchée pour la composition de l'invention.

[0067] Comme exemple d'huile, on peut citer les huiles d'origine végétale (jojoba, avocat, sésame, tournesol, maïs, soja, carthame, pépins de raisin), les huiles minérales (vaseline, isoparaffines éventuellement hydrogénées), les huiles de synthèse (myristate d'isopropyle, octanoate de cétéaryle, polyisobutylène, palmitate d'éthylhexyle, alkyl benzoates), les huiles de silicone volatiles ou non volatiles telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) et les cyclodiméthylsiloxanes ou cyclo-méthicones, et les huiles fluorées ou fluorosiliconées, ainsi que les mélanges de ces huiles. La quantité d'huiles ne doit pas modifier la propriété recherchée pour la composition de l'invention : elle est d'au maximum 15 % en poids et mieux d'au maximum 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, et elle va de préférence de 0,1 à 5 % en poids et mieux de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0068] Comme actifs, on peut citer par exemple les hydratants et, par exemple les hydrolysats de protéines et les polyols tels que la glycérine, les glycols comme les polyéthylène glycols, et les dérivés de sucre ; les extraits naturels ; les oligomères procyanidoliques ; les vitamines ; l'urée ; la caféine ; les dépigmentants tels que l'acide kojique et l'acide caféique ; les alpha-hydroxyacides tels que l'acide lactique et l'acide glycolique ; les rétinoïdes ; les filtres solaires ; les extraits d'algues, de champignons, de végétaux, de levures, de bactéries ; les protéines hydrolysées, partiellement hydrolysées ou non hydrolysées, les enzymes, le coenzyme Q10 ou ubiquinone, les hormones, les vitamines et leurs dérivés, les flavonoides et isoflavones, et leurs mélanges.

[0069] Les compositions selon l'invention peuvent constituer notamment des crèmes moussantes pour application topique, utilisées en particulier dans les domaines cosmétique ou dermatologique, comme produits de nettoyage ou de démaquillage de la peau (corps ou visage y compris yeux), du cuir chevelu et/ou des cheveux. Une composition à usage topique contient un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau, les muqueuses, le cuir chevelu, les yeux et/ou les cheveux. Elle peut constituer plus particulièrement une composition de nettoyage de la peau.

[0070] Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation cosmétique de la composition telle que définie ci-dessus, comme produits de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux.

[0071] Un autre objet de l'invention consiste en un procédé cosmétique de nettoyage des résidus de salissure de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique la composition de l'invention, sur la peau, sur le cuir chevelu et/ou sur les cheveux, en présence d'eau, qu'on masse pour former une mousse et qu'on élimine la mousse formée et les

résidus de salissure par rinçage à l'eau.

[0072] Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif. Les quantités indiquées sont en % en poids sauf mention contraire.

Exemple selon l'invention : crème moussante de nettoyage de la peau

10 [0073]

- Conservateur 0,4 %
- Tétrahydroxyéthylène EDTA 0,2 %
- Hydroxyde de potassium 7 %
- 15 - glycérine 7 %
- PEG-8 7 %
- Acide laurique 3 %
- Acide myristique 20 %
- Acide palmitique 3 %
- 20 - Acide stéarique 3 %
- Stéarate de glycéryle (nom CTFA : Glycéryl stéarate SE) 5 %
- cocoyl-glucoside (à 50 % en matière active) 2 %
- 25 (soit 1 % de matière active)
- Eau qsp 100 %

[0074] Mode opératoire : La phase aqueuse constituée des ingrédients hydrosolubles (eau, conservateurs, EDTA, glycérine, PEG8) est portée à 80°C. La phase grasse constituée des acides gras et du glycéryl stéarate est chauffée et ajoutée sous agitation à la phase aqueuse. Le cocoyl glucoside est ensuite additionné puis la potasse solubilisée dans une partie de l'eau. L'agitation est maintenue 10 minutes à 80°C, puis l'ensemble est refroidi sous agitation.

[0075] La composition moussante obtenue est onctueuse et douce.

[0076] Les tensioactifs hydrosolubles constitués des sels de potassium des acides laurique et myristique, et du cocoyl-glucoside représentent 29,5 % de la composition, tandis que les tensioactifs insolubles dans l'eau, constitués des sels de potassium des acides palmitique et stéarique et du glycéryl stéarate représentent 12,5 % de la composition. La composition contient ainsi au total 42 % de tensioactifs dont 36 % de savons (KOH + acides laurique, myristique, palmitique et stéarique). Les savons hydrosolubles représentent 28,5 % du poids de la composition.

50 [0077] La composition obtenue a l'aspect d'une crème blanche à température ambiante ; elle se transforme en gel translucide extrêmement visqueux entre 35 et 40°C ; ce gel existe jusqu'à 75-80°C, température à laquelle la composition se fluidifie. Revenu à température ambiante de 25°C, ce gel a de nouveau l'aspect d'une crème homogène.

55 [0078] La stabilité de cette crème est parfaite à 4°C, à la température ambiante et à 45°C pendant au moins

deux mois.

[0079] Pour cette crème, les valeurs de  $I G^*$  sont de 2900 Pa à 0,01 Hz et de 25000 Pa à 1 Hz, et les valeurs de  $\delta$  sont de 45° à 0,01 Hz et de 40° à 1 Hz.

#### Caractérisation :

##### [0080]

- A 25°C, la crème est constituée d'une phase micellaire qui a pu être isolée par centrifugation (pendant une heure à 64 000 g, soit à 30 000 tours/minute, avec une centrifugeuse 3K30 Sigma équipée d'un rotor 1210) et d'une phase cristalline. La phase micellaire est transparente, fluide et non biréfringente en lumière polarisée, en diffraction des rayons-X. Cette phase conduit à une raie large aux petits angles centrée autour d'une distance  $d = 49,8$  Å et à une bande aux grands angles centrée autour d'une distance  $d = 4,64$  Å.

Sur la base des mesures réalisées sur la crème complète, la phase cristalline présente une température de fusion :  $T_m = 42^\circ\text{C}$  en DSC et est caractérisée en diffraction des rayons-X par 3 raies fines aux petits angles correspondant à des distances  $d = 42,7$ ; 21,4 et 14,2 Å et 7 raies fines aux grands angles correspondant à  $d = 4,37$ ; 4,27; 4,19; 3,92; 3,68; 3,35 et 3,07 Å.

- A 35°C, la crème est homogène à l'échelle macroscopique et constituée du mélange d'une phase hexagonale caractérisée en diffraction des rayons-X par 2 raies fines aux petits angles correspondant à des distances  $d = 48,7$  et 24,3 Å et une phase cristalline caractérisée par 3 raies fines aux petits angles correspondant à  $d = 42,0$ ; 21,0 et 14,0 Å et 3 raies fines aux grands angles correspondant à  $d = 4,29$ ; 3,92 et 3,09 Å.

- A 45°C, la crème est homogène à l'échelle macroscopique et constituée d'un mélange contenant une phase hexagonale caractérisée en diffraction des rayons-X par 2 raies fines aux petits angles correspondant à des distances  $d = 49,6$  et 28,7 Å et une phase lamellaire fluide caractérisée par 1 raie fine aux petits angles correspondant à  $d = 45,0$  Å. Aux grands angles on observe une bande centrée autour de 4,60 Å en accord avec la présence de phases para-cristallines.

- A 55°C, la crème est homogène à l'échelle macroscopique et constituée d'un mélange contenant une phase hexagonale caractérisée en diffraction des rayons-X par 2 raies fines aux petits angles correspondant à des distances  $d = 47,7$  et 27,5 Å et d'une phase lamellaire fluide caractérisée par 1 raie faible fine aux petits angles correspondant à  $d = 36,5$  Å. Aux grands angles on observe une bande centrée

autour de 4,70 Å en accord avec la présence de phases paracristallines.

Exemple comparatif :

##### [0081]

- Conservateur 0,4 %
- Tétrasydium EDTA 0,2 %
- Hydroxyde de potassium 4 %
- Glycérine 7 %
- PEG-8 7 %
- Acide laurique 3 %
- Acide myristique 3 %
- Acide palmitique 8,7 %
- Acide stéarique 8,7 %
- Stéarate de glycéryle (nom CTFA : Glycéryl stéarate SE) 0,75 %
- Lauroyl sarcosinate de sodium (à 30 % en matière active) 21,8 %  
(soit environ 7 % de matière active)
- Eau qsp 100 %

[0082] Le mode opératoire est le même que dans l'exemple 1.

[0083] Les tensioactifs hydrosolubles constitués des sels de potassium des acides laurique et myristique, et du lauroyl sarcosinate de sodium représentent 14 % de la composition, tandis que les tensioactifs insolubles dans l'eau, constitués des sels de potassium des acides palmitique et stéarique et du glycéryl stéarate représentent 21,15 % de la composition. La composition contient donc 35,15 % de tensioactifs dont 27,4 % de savons (KOH + acides laurique, myristique, palmitique et stéarique). Les savons hydrosolubles représentent 7 % en poids de la composition.

[0084] La composition obtenue a l'aspect d'une crème blanche à température ambiante. Cette composition est bien stable à 4°C, mais elle est instable à 45°C où elle se sépare en deux phases. Revenue à la température ambiante, elle est hétérogène.

[0085] - A 25°C, la crème est constituée d'une phase micellaire qui a pu être isolée par centrifugation (pendant une heure à 64 000 g, soit à 30 000 tours/minute avec une centrifugeuse 3K30 Sigma équipée d'un rotor 1210) et d'une phase cristalline.

[0086] La phase micellaire est transparente, fluide et non biréfringente en lumière polarisée. En diffraction des rayons-X cette phase conduit à une raie large aux petits angles centrée autour d'une distance  $d = 50,0$  Å et à une bande aux grands angles centrée autour d'une distance  $d = 4,53$  Å.

[0087] Sur la base des mesures réalisées sur la crème complète, la phase cristalline présente une température de fusion :  $T_m = 45^\circ\text{C}$  en DSC et est caractérisée en diffraction des rayons-X par 5 raies fines aux petits angles correspondant à des distances  $d = 49,0$ ; 24,1; 16,0; 12,2 et 9,64 Å et 6 raies fines aux grands angles

correspondant à  $d = 4,37; 4,28; 4,20; 3,94; 3,66$  et  $3,08$  Å.

[0088] - A  $50^{\circ}\text{C}$ , il se produit une démixtion macroscopique de la crème en deux phases : Une phase supérieure de type lamellaire fluide qui présente en lumière polarisée une texture caractéristique de type : « Croix de Malte » et conduit en diffraction des rayons-X à une raie fine aux petits angles correspondant à  $43,3$  Å et à une bande aux grands angles centrée autour de  $4,78$  Å.

[0089] Une phase inférieure de type solution micellaire, qui est fluide, transparente et non biréfringente en lumière polarisée et caractérisée en diffraction des rayons-X par une raie diffuse aux petits angles correspondant à  $d = 58,0$  Å et une bande aux grands angles centrée autour de  $4,80$  Å.

[0090] La différence essentielle entre la composition de l'exemple selon l'invention et la composition de l'exemple comparatif porte sur l'aspect macroscopique au-delà de  $45^{\circ}\text{C}$  : la composition selon l'invention donne un système homogène alors que la composition de l'exemple comparatif aboutit à une démixtion.

[0091] Pour la composition selon l'invention de l'exemple 1, le système est constitué au-delà de  $45^{\circ}\text{C}$ , d'une phase lamellaire en mélange avec une phase hexagonale directe dont la forte viscosité permet d'éviter la démixtion macroscopique.

[0092] Pour la composition de l'exemple comparatif, le système est constitué au-delà de  $45^{\circ}\text{C}$ , d'une phase lamellaire en mélange avec une phase micellaire dont la faible viscosité ne permet pas d'éviter la démixtion macroscopique, aboutissant à une composition hétérogène après retour à la température ambiante.

## Revendications

1. Composition moussante constituant une crème pour application topique, contenant dans un milieu aqueux, un système tensioactif tel qu'au moins une phase paracristalline de type hexagonale directe et/ou cubique apparaisse quand la température augmente au-delà de  $30^{\circ}\text{C}$  et que cette phase paracristalline reste présente jusqu'à au moins  $45^{\circ}\text{C}$ .
2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la phase paracristalline comprend au moins une phase hexagonale directe.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle a un module  $|G^*|$  allant, à la température de  $25^{\circ}\text{C}$ , de  $10^2$  à  $10^5$  Pa et un angle de perte  $\delta$  allant de  $10$  à  $45^{\circ}$  pour des fréquences allant de  $10^{-2}$  à  $10$  Hz.**
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend au moins un tensioactif hydrosoluble et au moins un tensioactif in-

soluble dans l'eau.

5. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend au moins un tensioactif anionique hydrosoluble.
6. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le tensioactif anionique hydrosoluble est choisi parmi les acides carboxyliques et leurs sels, les acides carboxyliques éthoxylés et leurs sels, les sarcosinates et acylsarcosinates et leurs sels, les taurates et méthyltaurates et leurs sels, les iséthionates et acyl iséthionates et leurs sels, les sulfosuccinates et leurs sels, les alkylsulfates et alkyléthersulfates et leurs sels, les monoalkyl- et dialkylesters d'acide phosphorique et leurs sels, les alkane sulfonates et leurs sels, les sels biliaires, les lipoaminoacides et leurs sels, les tensioactifs géminés et leurs mélanges.
7. Composition selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** le tensioactif hydrosoluble est un tensioactif amphotère ou zwitterionique choisi parmi les bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkylamphoacétates et leurs mélanges.
8. Composition selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** le tensioactif hydrosoluble est un tensioactif non ionique choisi parmi les éthers de polyols, les éthers et esters de polyglycérol, les alcools gras polyoxyéthylénés, les alkyl- $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  polyglucosides, les alkyl glucopyranosides et alkylthioglucopyranosides, les alkyl maltosides, les alcoyl N-méthylglucamides, les esters de sorbitan polyoxyéthylénés, les esters d'aminoalcools et leurs mélanges.
9. Composition selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** le tensioactif insoluble dans l'eau est choisi parmi les acides carboxyliques et leurs sels ; les esters de glycéryle et d'acides gras ; les alkyl- $\text{C}_{15}\text{-C}_{30}$  polyglucosides ; les dérivés de stérols et de phytostérols éventuellement oxyéthylénés ; les sels alcalins du cholestérol sulfate ; les sels alcalins du cholestérol phosphate ; les alcools gras polyoxyéthylénés ; les dialkylphosphates ; les lécithines ; les sphingomyélines ; les céramides et leurs mélanges.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif est présent en une quantité, en matière active, allant de  $20$  à  $65\%$  en poids par rapport au poids total de la composition.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend de  $10$  à  $50\%$  en

poids de tensioactif(s) hydrosoluble(s) par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend au moins 15 % en poids de tensioactif(s) hydrosoluble(s) par rapport au poids total de la composition. 5
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend au moins 10 % en poids de savon(s) hydrosoluble(s) par rapport au poids total de la composition. 10
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend de 5 à 50 % en poids de tensioactif(s) insoluble(s) dans l'eau par rapport au poids total de la composition. 15 20
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le système tensioactif comprend une quantité totale de savons d'au moins 20 % en poids par rapport au poids total de la composition. 25
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un solvant choisi parmi les alcools inférieurs ; les polyols ; les sucres et leurs mélanges. 30
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un agent épaississant. 35
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** constitue une composition de nettoyage de la peau. 40
19. Utilisation cosmétique d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, comme produits de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux. 45
20. Procédé cosmétique de nettoyage des résidus de salissure de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux, **caractérisé en ce qu'on** applique la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, sur la peau, sur le cuir chevelu et/ou sur les cheveux, en présence d'eau, qu'on masse pour former une mousse et qu'on élimine la mousse formée et les résidus de salissure par rinçage à l'eau. 50 55